

Elektron-Ion-Rekombination in Stickstoff

Brömer, H. H.

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 20, 1968,
S. 1-42



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Elektron-Ion-Rekombination in Stickstoff*)

Von H. H. Brömer

Vorgelegt von Günther Cario

(Eingegangen am 20. 7. 1967)

1. Einleitung und Problemstellung

Quantitative Angaben über die Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Volumenrekombination von Elektronen mit positiven Stickstoffionen sind für die Prüfung von Theorien über die Ausbildung und das Verhalten der Ionosphäre [1 bis 4] von besonderer Bedeutung. Die Geschwindigkeitskoeffizienten, im folgenden kurz Rekombinationskoeffizienten genannt, werden ebenso für die Auswertung von Beobachtungen des Dämmerungsleuchtens [5], des Nordlichtes [6] und anderer Leuchterscheinungen der oberen Atmosphäre benötigt [7 bis 10].

Für die Deutung der bei der Volumenrekombination mit Molekülionen beobachteten Rekombinationskoeffizienten werden Prozesse der dissoziativen Rekombination [11, 12] herangezogen. Solange jedoch Art, Lage und Form der zugehörigen Abstoßungspotentialkurven [13] noch nicht quantitativ ermittelt sind, ist auch eine quantitative theoretische Berechnung des Rekombinationskoeffizienten zur Zeit noch nicht möglich.

Dagegen liegt eine Reihe von Laboratoriumsuntersuchungen über Rekombinationskoeffizienten in Stickstoff nach einander ähnlichen experimentellen Methoden vor: Es wird der zeitliche Verlauf der Elektronendichte¹⁾ in abklingenden Stickstoff- und Stickstoff-Edelgas-Plasmen mit Hilfe von Mikrowellen [14, 15] — sowohl mit stehenden Wellen in Hohlraumresonatoren [16] als auch mit fortschreitenden Wellen in Interferometeranordnungen [17] — ermittelt.

Die Übereinstimmung der nach grundsätzlich gleichen Verfahren ermittelten Werte war verglichen mit ihrer Meßunsicherheit jedoch bisher sehr unbefriedigend. *Biondi* und Mitarbeiter [18] machen hierfür das Fehlen gleichzeitig mit den Elektronendichtemessungen durchgeführter massenspektroskopischer Bestimmungen verantwortlich, die wegen der verschiedenen Sorten von positiven Ionen (N^+ , N_2^+ , N_3^+ und N_4^+) erforderlich seien. Nach eigenen

*) Als Habilitationsschrift genehmigt von der Naturwissenschaftlich-Philosophischen Fakultät der Technischen Hochschule Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.

Über einige Ergebnisse dieser Arbeit wurde in Belgrad auf der 7. Internationalen Konferenz über Phänomene in ionisierten Gasen am 24. 8. 1965 vorgetragen (*H. H. Brömer*, Proceedings of the Seventh International Conference on Phenomena in Ionized Gases, p. 40, Beograd (1965)).

¹⁾ Korrekt: Elektronenanzahldichte; da in dieser Arbeit — bis auf die deshalb auch besonders bezeichnete Leuchtdichte — andere „Dichten“ nicht vorkommen, werden alle Teilchenanzahldichten kurz als Teilchendichten bezeichnet.

Vorstellungen sollten weitere Untersuchungen von folgender Tatsache ausgehen: Bei keiner der Arbeiten, die sich mit der quantitativen Bestimmung eines Rekombinationskoeffizienten in *reinem* Stickstoff beschäftigen, ist bisher eine Ionennachlieferung im abklingenden Plasma bemerkt oder berücksichtigt worden. Da jedoch ein Ionennachlieferungsprozeß, wie durch eigene Untersuchungen [19, 20] nachgewiesen werden konnte, existiert und Ursache eines systematischen Fehlers sein kann, müssen für die Bestimmung eines Rekombinationskoeffizienten in Stickstoff Entladungsbedingungen gefunden werden, durch die garantiert wird, daß bei der Volumenrekombination im abklingenden Plasma einmal eine bekannte Ionensorte dominiert und zum anderen keine oder zumindest keine den Rekombinationsvorgang merklich störende Nachlieferung von Ionen auftritt.

Biondi und Mitarbeitern [21] gelang es durch Zugabe von Edelgasen als Puffergas, solche Entladungsbedingungen zu realisieren. Ziel dieser Arbeit ist es, entsprechende Anregungsbedingungen in *reinem* Stickstoff zu finden, d. h. von Messungen an Plasmen in reinem Stickstoff auszugehen und auftretende Nachlieferungsprozesse zu eliminieren.

Weiter sollte durch Erweiterung der bisher benutzten spektroskopischen Methoden der Zusammenhang zwischen spektralen Leuchtdichteverteilungen und Elektronendichteverteilungen bei höheren Drucken im nachleuchtenden Plasma untersucht werden.

2. Apparative Anordnung

2.1. Apparatur zur Elektronendichtebestimmung

Über die Apparatur zur Elektronendichtebestimmung, insbesondere über das verwendete Mikrowelleninterferometer²⁾ wurde bereits ausführlich in einer

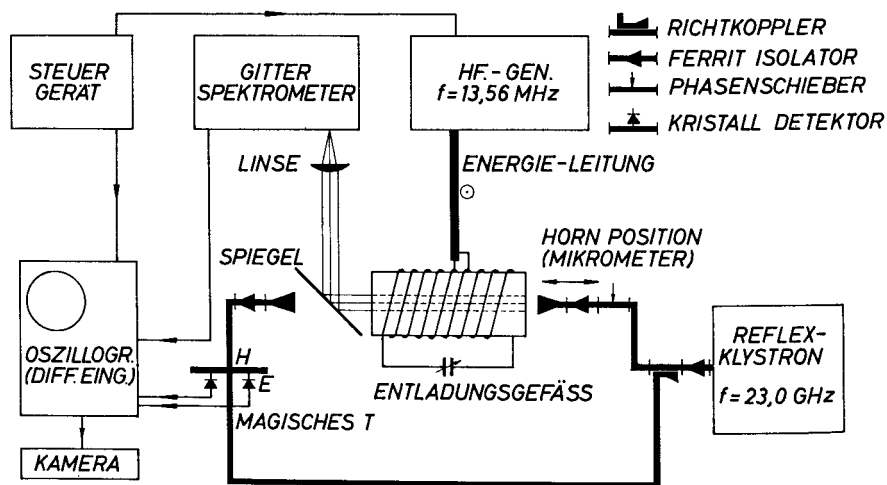


Abb. 1. Blockdiagramm der Versuchsanordnung.

²⁾ Abweichend von dem früher beschriebenen Mikrowelleninterferometer wurden hier ein magisches T und zusätzlich je ein Richtisolator hinter beiden Hornstrahlern verwendet.

früheren Arbeit [22] berichtet. Die Wirkungsweise der Apparatur soll daher nur kurz an Hand des Blockdiagrammes in Abb. 1 beschrieben werden.

Die von einem stabilisierten Generator (23 GHz) erzeugten Mikrowellen werden von einem Richtkoppler in zwei Teilwellen aufgespalten. Beide Teilwellen, von denen die eine über einen geschlossenen Kreis und die andere über einen Leitungskreis mit einer offenen Übertragungsstrecke läuft, überlagern sich in einem magischen T . Die Teilwelle in der offenen Übertragungsstrecke wird zwischen zwei Hornstrahlern durch ein zylindrisches Entladungsgefäß geleitet und erhält durch Wechselwirkung mit dem Elektronengas eine Phasenverschiebung gegenüber der Vergleichswelle. Beiden Seitenarmen des magischen T ist je ein Kristalldetektor angeschlossen, der die überlagerten Teilwellen gleichrichtet. Der als Spannung U gemessene Unterschied beider Teilwellen hängt von ihren Amplituden und ihrem Phasenunterschied ϑ ab und wird auf dem Schirm eines Oszillographen (Tektronix Typ 502) angezeigt und photographiert.

Bei den vorliegenden Untersuchungen war die Dämpfung der durch das Plasma geleiteten Teilwelle sehr klein; d. h. bei der Auswertung der Messungen brauchte der Amplitudenunterschied nicht berücksichtigt zu werden. Mikrowellenreflexionen zwischen den Stirnseiten der zylindrischen Entladungsgefäße wurden durch $\lambda/2$ -Platten vermieden (siehe Abschnitt 2.3).

Die Mikrowellenfrequenz und die Länge der Entladungsgefäße waren so gewählt [22], daß bei Elektronendichten $\leq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ sowohl die durch das Plasma bewirkten Phasenverschiebungen ϑ als auch die an Stelle von ϑ gemessenen Spannungen U der Elektronendichte n_e direkt proportional sind. Für den Fall einer homogenen Elektronendichteverteilung gilt

$$U(t) = c n_e(t) \quad (1)$$

Dabei sind in c alle von Zeit und Ort unabhängigen Apparate- und sonstigen Konstanten zusammengefaßt. Wegen des linearen Zusammenhanges zwischen U und n_e wird ein Elektronendichteprofil $n_e(\mathbf{r})$ durch einfache Mittelbildung nach der Beziehung

$$U = c \bar{n}_e = c \frac{1}{V'} \int_{V'} n_e(\mathbf{r}) \, dV \quad (2)$$

erfaßt (siehe Anhang).

Alle folgenden Diagramme dieser Arbeit beziehen sich auf die durch Gl. (2) definierte mittlere Elektronendichte. Auf das bei der Elektronendichtemessung erfaßte Volumen V' wird in Abschnitt 3 und insbesondere im Anhang noch zurückzukommen sein.

Zur Erzeugung der elektrodenlosen Gasentladung diente ein Hochfrequenz-generator der Leistung 2,3 kW und der Frequenz 13,56 MHz. Zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Elektronendichte während des Nachleuchtens wird mit einem Steuergerät die Hochfrequenz-Gasentladung abgeschaltet und gleichzeitig eine einmalige Zeitablenkung auf dem Oszillographenschirm gestartet. Ein Abklingvorgang wurde in mehreren Teilstücken aufgenommen; Eingangsverstärkung und Zeitablenkgeschwindigkeit wurden jeweils den einzelnen Teilstücken angepaßt [23].

2.2. Optische Anordnung für spektroskopische Beobachtungen

Optische Beobachtungen wurden auf zwei Arten durchgeführt.

1. Zusammen mit dem zeitlichen Elektronendichteverlauf wurde der zeitliche Intensitätsverlauf der O-O-Bande der 1. neg. Gr. des N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) registriert, und zwar durch Beobachtung des Plasmas über einen Umlenkspiegel parallel zur Mikrowellenausbreitung (siehe Abb. 1). Anders als bei früheren Untersuchungen [20, 22] diente für die spektrale Zerlegung ein Jarrell-Ash-Gittermonochromator ($f = 500$ mm; 2160 Striche pro mm; die maximale Reflexion des Gitters lag bei 3000 \AA) in Verbindung mit einem E. M. I. Sekundärelektronenvervielfacher (Typ 9558 BQ) an Stelle eines Interferenzfilters. Der Strahlengang wurde auf ein kreisförmiges Bündel vom Radius 2 cm beschränkt, um möglichst gute Übereinstimmung mit dem von den Mikrowellen erfaßten Bereich innerhalb des Entladungsgefäßes zu erhalten.

2. Eine speziell entwickelte Registrieranordnung gestattete die Leuchtdichteverteilungen im zylindrischen Entladungsgefäß von der Mantelseite (z -Verteilung) und von der Stirnseite (r -Verteilung) her zu beliebigen Zeiten in Entladung und Nachleuchten für eine Reihe von Anregungszuständen zu ermitteln (siehe Abb. 2). Hier war die Verwendung des gleichen Gitterspektrometers möglich, das auf einer Fahrbahn, angetrieben von einem Synchronmotor, parallel zum Entladungsgefäß bewegt werden konnte. Ein innen geschwärtztes Rohr begrenzte die Öffnung des Strahlenganges auf den Öffnungswinkel $\varphi \approx 50^\circ$. Vor dem Monochromatorspalt war eine Sektorscheibenapparat [24] aufgestellt, die mit Hilfe eines Steuergerätes den Strahlengang mit einer Frequenz von 2 Hz für die Dauer einer Millisekunde freigab. Das Steuergerät schaltete auch den HF-Generator ein und aus. Dadurch war es möglich, den Strahlengang zu einem gewünschten Zeitpunkt während der Entladung und des Nachleuchtens zu öffnen. Die Lichtimpulse wurden als Spannungsimpulse auf einem

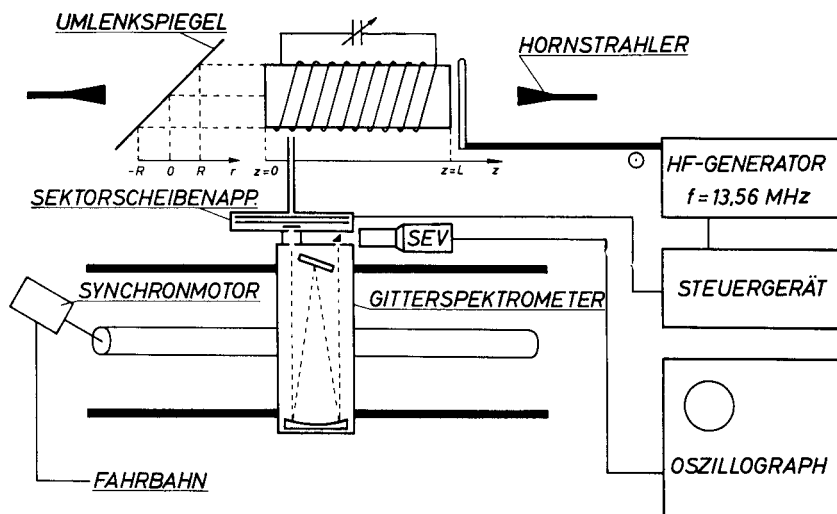


Abb. 2. Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der Leuchtdichteverteilungen im zylindrischen Entladungsgefäß.

Tektronix Oszillographen (Typ 535 A, Einschub Typ E) wiedergegeben und photographiert. Durch Verkleinerung der Bandbreite des Eingangsverstärkers auf 250 Hz konnte ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden. Um eine Überstrahlung der Aufnahmen zu verhindern, mußte die Nulllinie des Schirmbildes abgedeckt werden. Der Oszillograph wurde von Hand getriggert. Die Ablenkzeiten entsprachen der Fahrtdauer des Spektrometers und betrugen 10 s bei Beobachtung von der Stirnseite und 30 s bei Beobachtung von der Mantelseite.

In Abb. 3 sind zwei Oszillogramme der Leuchtdichteverteilung der O-O-Bande der 1. neg. Gr. $I(z)$ und $I(r)$ im Zeitpunkt $t = 2$ ms nach Abschalten der Entladung dargestellt. Die Leuchtdichteverteilungen entsprechen den Einhüllenden der Einzelimpulse, wobei zu beachten ist, daß der Impuls ausbleibt oder zu klein erscheint, wenn der Strahlengang von einer Windung der Anregungsspule verdeckt ist.

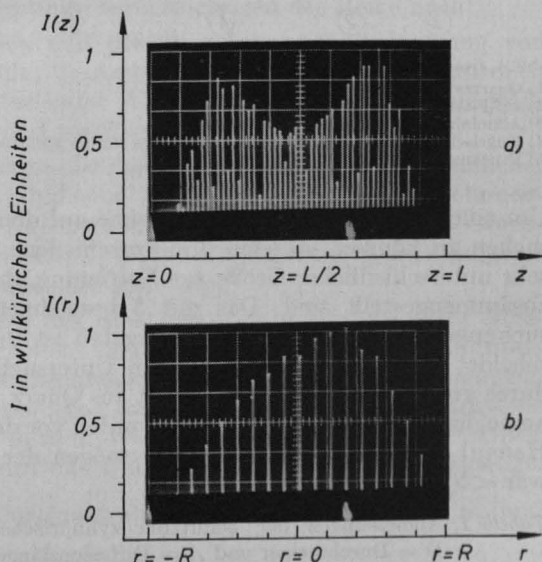
Abb. 3. Oszillogramme der Leuchtdichteverteilungen $I(z, t = 2 \text{ ms})$ und $I(r, t = 2 \text{ ms})$ der O-O-Bande der 1. neg. Gr. des N_2^+ im abklingenden Plasma 2 ms nach Abschalten der anregenden Entladung. Die Leuchtdichteverteilungen entsprechen den Einhüllenden der Einzelimpulse.

a) Verteilung in Achsen- oder z -Richtung.

b) Verteilung in radialer oder r -Richtung.

z = Achsial- und r = Radialposition der vom Monochromator erfaßten leuchtenden Plasmasäule (siehe Abb. 2). Anfangselektronendichte $\bar{n}_e(t = 0) = 2,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abb. 8). Die Impulsfrequenz betrug 2 Hz, die Dauer der Registrierung in r -Richtung 10 s und in z -Richtung 30 s.

Gefäß 3; Druck: 8,5 Torr; Kugelschliffventil geschlossen.



2.3. Vakuumapparatur und Entladungsgefäße

Zur Evakuierung und Füllung der Entladungsgefäße diente eine Ultrahochvakuumapparatur aus Glas, deren sämtliche Teile, einschließlich einer Hg-Diffusionspumpe, miteinander verschmolzen waren. Die Entladungsgefäße wurden mindestens 12 h bei einer Temperatur von 470 °C ausgeheizt und bis auf Drucke $< 10^{-8}$ Torr evakuiert. Zur Absperrung gegenüber der Hg-Pumpe diente ein Kugelschliffventil aus Glas, das mit ausgeheizt wurde. Aus dem Gleichgewichtsdruck, der sich nach dem Schließen des Ventiles bei eingeschalteter Ionisationsmanometerröhre einstellte, ließ sich für die Leckrate ein Wert $< 10^{-11}$ Torr ls^{-1} abschätzen [25]. Die Gefäße wurden durch Erhitzen von NaNO_2 im Ultrahochvakuum mit Stickstoff gefüllt [26] und abgeschmolzen.

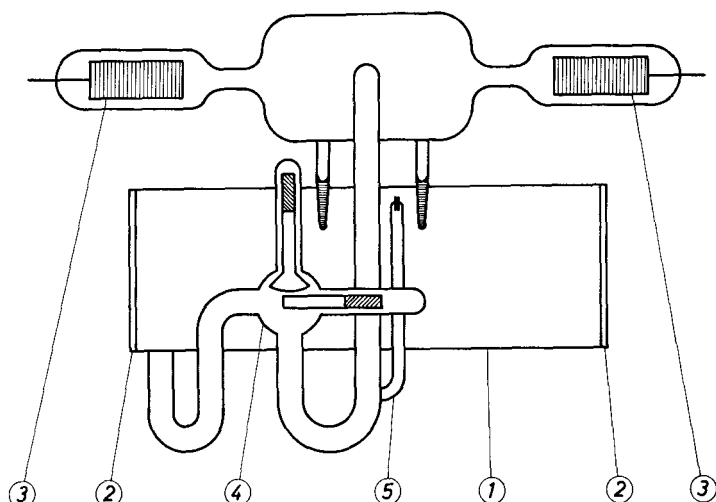


Abb. 4. Gasentladungsgefäß 3.

- (1) Quarzzylinder.
- (2) $\lambda/2$ -Platten für Mikrowellen.
- (3) Aluminiumelektroden zur Gaspräparation.
- (4) Kugelschliffventil zur Absperrung des Gefäßes für die Elektrodenentladung.
- (5) Druckmeßrohr nach dem Pirani-Prinzip.

Um einen Einfluß der Gefäßgeometrie auf den Elektronendichteabfall untersuchen zu können, standen drei verschiedene zylindrische Entladungsgefäße sehr unterschiedlicher Größe zur Verfügung, deren Abmessungen in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Das mit 3 bezeichnete, vorwiegend für die Untersuchungen verwendete Entladungsgefäß ist in Abb. 4 dargestellt. Es unterscheidet sich von dem bei früheren Untersuchungen [22] benutzten Gefäß 1 durch größere Abmessungen und ist aus Quarz. Die optisch ebenen $\lambda/2$ -Platten an beiden Stirnseiten des Gefäßes wurden vor dem Einschmelzen (Fa. Heraeus, Hanau) geprüft: Das Reflexionsvermögen der Platten im Mikrowellengebiet war $< 5\%$.

Tabelle 1: Abmessungen der benutzten zylindrischen Entladungsgefäße. L = Länge; D = Durchmesser und Λ = Diffusionslänge

Nr.	L in cm	D in cm	Λ in cm
1	19,5	7,6	1,56
2	40	11	2,26
3	30	10	2,04

Sämtliche Entladungsgefäße waren mit Al-Elektroden für die Gaspräparation [26] ausgerüstet. Soweit die Elektroden sich in einem Nebenvolumen befanden (siehe Abb. 4), war dieses durch ein Kugelschliffventil aus Glas absperrbar. Verschuß und Arretierung des Ventiles ließen sich von außen magnetisch

steuern. Nach dem Abschmelzen konnte der Gasdruck durch die Getterwirkung einer Wechselstromentladung zwischen den Al-Elektroden erniedrigt werden, ohne das Gefäß öffnen zu müssen³⁾.

3. Meßmethode

Der zeitliche Verlauf der Elektronendichte in einem abklingenden Plasma wird, unter Berücksichtigung mehrerer Sorten positiver und negativer Ionen, allgemein durch eine Gleichung [18, 27] der Form

$$\frac{\partial n_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_i A_i(\mathbf{r}, t) - \sum_j L_j(\mathbf{r}, t) + \sum_l D_{al} \Delta n_{+,l}(\mathbf{r}, t) - \sum_l \alpha_l n_e(\mathbf{r}, t) n_{+,l}(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

in Abhängigkeit vom Radiusvektor \mathbf{r} , beschrieben.

Die einzelnen Glieder der rechten Seite berücksichtigen der Reihe nach:

1. Nachlieferung von Elektronen und positiven Ionen; 2. Anlagerung von Elektronen an neutrale Moleküle; 3. Ambipolare Diffusion von Elektronen und positiven Ionen mit anschließender Wandrekombination; 4. Zweierstoßrekombination von Elektronen und positiven Ionen.

Es bedeutet: D_{al} = ambipolarer Diffusionskoeffizient; Δ = räumlicher Laplace-Operator; $n_{+,l}$ = Anzahlldichte positiver Ionen; α_l = Volumenrekombinationskoeffizient (für Zweierstoßrekombination); $A_i(\mathbf{r}, t)$ = Nachliefergeschwindigkeit für Elektronen; $L_j(\mathbf{r}, t)$ = Anlagerungsgeschwindigkeit von Elektronen an neutrale Atome oder Moleküle.

Eine Auswertung von Messungen des Elektronendichteverlaufes unter allgemeinen Bedingungen ist praktisch nicht möglich. Für die experimentelle Ermittlung eines Rekombinationskoeffizienten α_l müssen Anregungsbedingungen angestrebt werden, bei denen nur eine Ionensorte existiert oder wenigstens dominiert, d. h. $n_{+,l} \approx n_+$ mit $\alpha_l \approx \alpha$. Wegen des Fehlens stabiler negativer Ionen in reinem Stickstoff⁴⁾ wird das Glied $\sum_j L_j(\mathbf{r}, t)$ nicht berücksichtigt.

Unter der Voraussetzung der Quasineutralität des Plasmas gilt $n_e \approx n_+$ und Gl. (3) vereinfacht sich zu

$$\frac{\partial n_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = A(\mathbf{r}, t) + D_a \Delta n_e(\mathbf{r}, t) - \alpha n_e^2(\mathbf{r}, t). \quad (4)$$

Der Diffusionskoeffizient D_a ist umgekehrt proportional zum Gasdruck p ; daher läßt sich durch Wahl eines hinreichend hohen Gasdruckes das Glied $D_a \Delta n_e(\mathbf{r}, t)$ — jedenfalls abgesehen von Randzonen, siehe unten — vernachlässigbar klein machen. Gl. (4) geht dann über in

³⁾ Sämtliche Druckangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf das unangeregte Gas bei Zimmertemperatur.

⁴⁾ Nach der *Mullikenschen molecular-orbital-theory* ist die Elektronenaffinität des N_2 -Moleküls negativ, d. h. alle Zustände des N_2^- sollten instabil sein. N_2^- -Ionen wurden in massenspektroskopischen Untersuchungen auch noch nicht gefunden [13]. Ebenso ist die Elektronenaffinität des N -Atomes negativ [28].

$$\frac{\partial n_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = A(\mathbf{r}, t) - \alpha n_e^2(\mathbf{r}, t). \quad (5)$$

Gelingt es weiterhin durch Wahl geeigneter Anregungsbedingungen auch die Nachlieferungsgeschwindigkeit $A(\mathbf{r}, t)$ vernachlässigbar klein zu machen (siehe Abschnitt 4), so verbleibt die Differentialgleichung

$$\frac{\partial n_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\alpha n_e(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

mit der Lösung

$$\frac{1}{n_e(\mathbf{r}, t)} = \frac{1}{n_e(\mathbf{r}, t=0)} + \alpha t. \quad (7)$$

Trägt man den Reziprokwert der Elektronendichte $n_e(\mathbf{r}, t)$ über der Zeit t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung α , falls der zeitliche Verlauf der Elektronendichte wirklich durch die Zweierstoßrekombination von Elektronen und positiven Ionen bestimmt wird.

Da sich das abklingende Plasma in einem Behälter befindet, ist der beim Übergang zu Gl. (5) vernachlässigte Ausdruck $D_a \Delta n_e(\mathbf{r}, t)$ nicht überall innerhalb des Gefäßes, besonders nicht in Wandnähe, vernachlässigbar klein. Bei Untersuchungen der Volumenrekombination muß daher der Einfluß der Diffusion auf die Elektronendichteverteilung beachtet werden. Dies kann durch eine zweifache rechnerische Korrektur der experimentell ermittelten α -Werte erfolgen, durch die

1. der räumliche Mittelwert der Elektronendichteverteilung und
2. zeitliche Änderungen der Verteilung

berücksichtigt werden.

Zu Punkt 1: Für den Fall zeitunabhängiger Verteilungen hat *v. Häfen* [29] für die benutzte Anordnung die erforderlichen Korrekturfaktoren für die beiden interessierenden Grenzfälle einer homogenen- und einer Diffusionsverteilung (Gl. (11) in Abschnitt 5.2) ermittelt. Trägt man die sich aus den gemessenen Werten $U(t)$ gemäß Gl. (2) ermittelten Werte $1/\bar{n}_e(t)$ über der Zeit t auf, so erhält man als Neigung der sich ergebenden Geraden einen Wert α^* . Nach dem Anhang gilt für die homogene Verteilung

$$\alpha = \alpha^* \quad (8)$$

und für die Diffusionsverteilung

$$\alpha = 0,73 \alpha^*. \quad (9)$$

Zu Punkt 2: Von *Gray* und *Kerr* [30] und von *Sayer* und *Berlande* [31] wurden auf Grund numerischer Lösungen der Gl. (6), jedoch unter Hinzunahme des Diffusionstermes für eine Reihe von Parametern Korrekturfaktoren angegeben. Die dort gewählten Parameter lassen sich nicht auf das hier verwendete Mikrowelleninterferometer übertragen. Spezielle Korrekturrechnungen wurden zunächst zurückgestellt und mögen einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, da keine grundsätzlichen Änderungen der Ergebnisse zu erwarten sind.

4. Experimentelle Untersuchungen zur Auffindung günstiger Anregungsbedingungen

Durch Messungen des Elektronendichteverlaufes wurde in zwei früheren Arbeiten [20, 22] der zeitliche Ablauf der Ionennachlieferung im abklingenden Plasma untersucht. Die für das Folgende wesentlichen Ergebnisse sollen noch einmal an Hand der Abb. 5 (Fig. 9 in [20]) kurz aufgeführt werden: Die Elektronendichte fällt nach dem Abschalten der Entladung zunächst zu einem Minimum ab und steigt dann zu einem Maximum an. Dem Maximum mußte ein Ionennachlieferungsprozeß zugeordnet werden, der *verzögert* einsetzt. Der Abfall zum Minimum konnte bei niedrigen Drücken — hier ist der Abfall besonders steil — durch überwiegende Wirksamkeit ambipolarer Diffusion mit anschließender Wandrekombination an der Ladungsträgervernichtung erklärt werden. Der Abfall erfolgte nahezu unbeeinflusst von der erst später einsetzenden Ionennachlieferung. Mit zunehmendem Druck werden die Minima immer flacher und die Maxima rücken zeitlich näher an die Entladung heran; die Kurven nähern sich schließlich bei einer weiteren Steigerung des Druckes über den in Abb. 5 dargestellten Bereich hinaus immer mehr einem monotonen Abfall. Es ist daher fraglich, ob auch noch bei einem zur Untersuchung der Volumenrekombination hinreichend hohem Druck die Ionennachlieferung so spät einsetzt, daß der Anfangsabfall⁵⁾ überwiegend durch die Ladungsträgervernichtungsprozesse bestimmt wird.

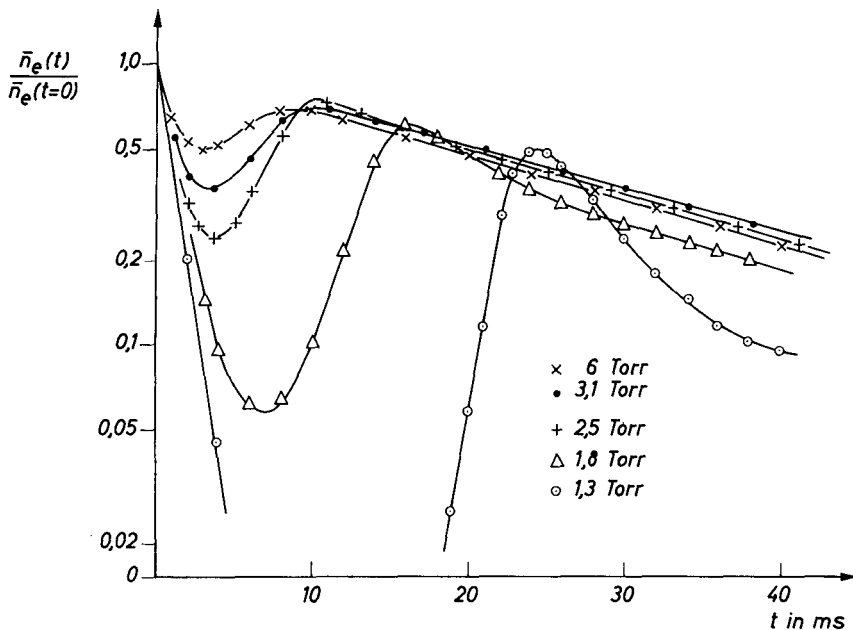


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der normierten Elektronendichte $\bar{n}_e(t)/\bar{n}_e(t=0)$ bei verschiedenen Drücken. Gefäß 1; Kugelschiffventil offen.

⁵⁾ Ein Versuch, dem Anfangsabfall der Elektronendichte bei hohem Druck einen Rekombinationskoeffizienten zuzuordnen, führte zu sehr kleinen Werten für α [32, 33]. Auch der Linearitätsbereich der ermittelten $1/\bar{n}_e(t)$ -Kurven war unbefriedigend klein.

Eine weitere Gruppe von Untersuchungen [20] beschäftigte sich mit dem Zusammenhang zwischen Elektronendichte und der Intensität der 1. neg. Gr. des N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$), d. h. der Bandenemission positiver Ionen. Es konnte gezeigt werden, daß der zeitliche Verlauf der Emission der 1. neg. Gr. nahezu proportional zur Elektronendichte verläuft [20, 22]. Die Kurven in Abb. 5 stellen daher ungefähr auch den zeitlichen Verlauf des Nachleuchtens der Molekulationen dar. Bei niedrigem Druck ließ sich, für den Abfall zum Minimum hin, die Proportionalität sogar exakt nachweisen. Bei höheren Drucken ist der Intensitätsabfall innerhalb des Entladungsgefäßes ortsabhängig (siehe Abb. 14) und es muß die Frage gestellt werden, ob die Proportionalität überall innerhalb des Entladungsgefäßes, insbesondere bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen, gegeben ist.

In diesem Zusammenhang sind Untersuchungen über die Intensität der 1. neg. Gr. in der Entladung und im Nachleuchten als Funktion der Stärke der Anregung von Bedeutung, da in dieser Beziehung das Intensitätsverhalten der 1. neg. Gr. von dem anderer emittierter Bandensysteme stark abweicht. Als Beispiel des „Normalverhaltens“ sei hier die 2. pos. Gr. des N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) herangezogen. Zunächst sei auf eine frühere Untersuchung (Fig. 2 und 3 in [34]) verwiesen, wonach die Intensitäten der 1. neg. Gr. in der Entladung (I_E) und im Nachleuchten (I_N) mit steigender Stromstärke ein Maximum durchlaufen. Inzwischen konnte ein analoges Verhalten auch für den Fall einer elektrodenlosen HF-Entladung (siehe Abb. 6⁶) gefunden werden. Demgegenüber steigt in allen Fällen (siehe Abb. 6 und Fig. 2) die Intensität I_E der 2. pos. Gr. mit

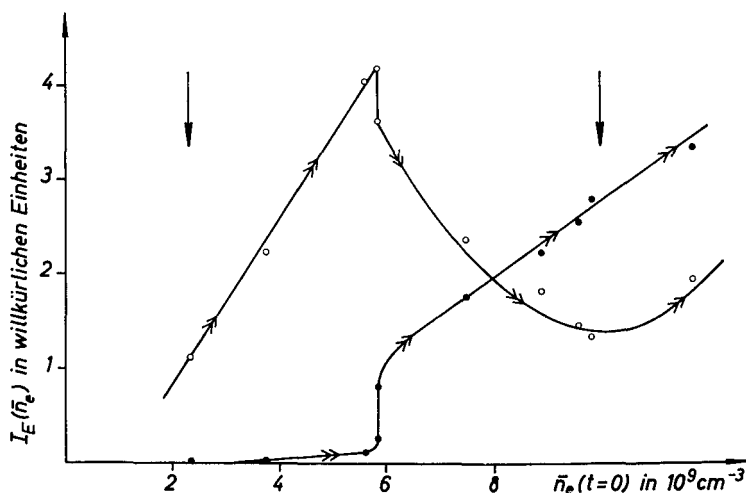


Abb. 6. Intensität I_E in der Entladung in Abhängigkeit von der Elektronendichte \bar{n}_e .

○ 1. neg. Gr. N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$), $v' = v'' = 0$.

● 2. pos. Gr. N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$), $v' = v'' = 0$.

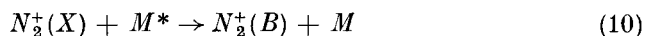
→→→ Durchlaufungssinn der Kurven mit monoton zunehmender Anregungsstärke. Die vertikalen Pfeile kennzeichnen die Elektronendichten $\bar{n}_e(t=0)$ der zugehörigen Kurven in Abb. 7.

Gefäß 1; Druck: 10 Torr; Kugelschliffventil geschlossen.

⁶) Bei geöffnetem Kugelschliffventil, bei Vorhandensein eines Ballastvolumens also, steigt die Intensität der 1. neg. Gr. zunächst wie in Abb. 6 an und geht dann, in der Nähe maximaler Intensität, mit stetiger Tangente in eine Sättigung über.

zunehmender Entladungsstärke zunächst langsam und dann — in Abb. 6 nach einem Intensitätssprung — sehr stark an.

Als Erklärung des abweichenden Intensitätsverhaltens der 1. neg. Gr. wurde folgende Deutung gegeben [34]: Die Emission der 1. neg. Gr. in der Entladung beruht nicht auf Elektronenstoßanregung neutraler Moleküle, sondern — ebenso wie die Emission im Nachleuchten — auf der Anregung vorhandener Molekülionen in Stößen mit energiereichen Teilchen nach dem Schema



(M^* : Atom oder Molekül mit metastabiler elektronischer Anregung oder Schwingungsanregung).

Dabei ist folgendes vorausgesetzt: Die Konzentration der Stoßpartner M^* sei groß gegen die der Ionen und ändere sich während des Abklingens nur langsam, so daß die beobachtete Proportionalität zwischen Elektronendichte und der Emission der 1. neg. Gr. im Nachleuchten gewährleistet wird. Mit dieser Vorstellung läßt sich der Intensitätsabfall der 1. neg. Gr. (Abb. 6 und Fig. 2) verstehen, wenn man zusätzlich annimmt, daß die Konzentration der Teilchen M^* mit steigender Anregung stark abnimmt. Daß diese Annahme berechtigt oder sogar erforderlich ist, folgt aus den in Abb. 7 wiedergegebenen Meßergebnissen. Für zwei verschiedene Anfangselektronendichten $\bar{n}_e(t=0)$, die in Abb. 6 durch Pfeile markiert sind, ist der normierte zeitliche Verlauf der Elektronen-

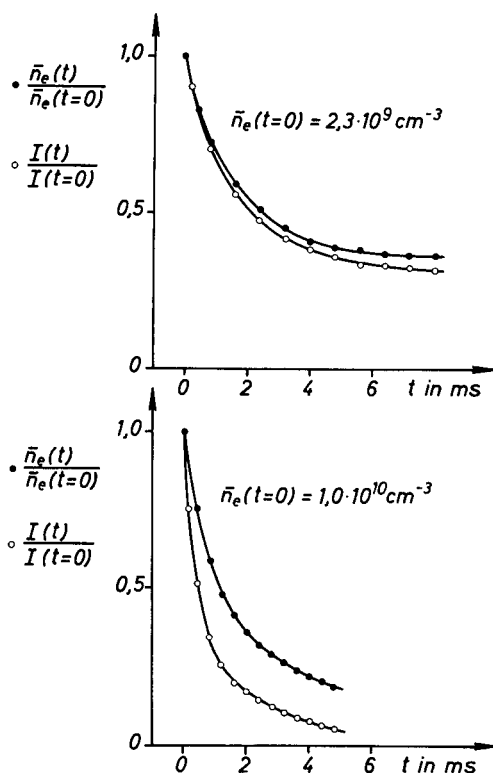


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der normierten Elektronendichte $\bar{n}_e(t)/\bar{n}_e(t=0)$ und der Intensität $I(t)/I(t=0)$ der 1. neg. Gr. des N_2^+ bei zwei verschiedenen Anfangselektronendichten.

Gefäß 1; Druck: 10 Torr; Kugelschliffventil geschlossen.

dichte und der Intensität der 1. neg. Gr. im Nachleuchten dargestellt. Bei schwacher Anregung, $\bar{n}_e(t=0) = 2,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, stimmen beide Kurven fast überein. Bei größerer Anfangselektronendichte, $\bar{n}_e(t=0) = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, fällt die Intensität der 1. neg. Gr. merklich schneller ab als die Elektronendichte; oder mit anderen Worten: Bei großer Anfangselektronendichte, d. h. bei starker Anregung, wird die Proportionalität zwischen dem Verlauf der Elektronendichte und dem der Emission der 1. neg. Gr. merklich schlechter. Das ist aber gerade mit der Annahme zu erklären, daß die Konzentration der Teilchen M^* mit steigender Anregung stark abnimmt⁷⁾.

Zu diesem Erklärungsschema soll hier mit Rücksicht auf spätere Diskussionen noch ein weiteres experimentelles Beispiel erwähnt werden, bei dem außer den in Abb. 6 wiedergegebenen Unstetigkeiten noch eine Richtungsumkehr im Kurvenverlauf beobachtet wurde.

In Abb. 8 sind zu Abb. 6 analoge Messungen aufgetragen, die jedoch am Entladungsgefäß 3 durchgeführt worden sind und zur Kennzeichnung des Anregungszustandes in der Entladung dienen sollen. Bereits in Abb. 6 fiel auf, daß nach Erreichen des Maximums der Intensität trotz steigender Anregung die Elektronendichte \bar{n}_e zunächst konstant blieb.

Zur Deutung könnte angenommen werden, daß sich das radiale Elektronendichteprofil mit steigender Anregung stärker verbreitert, als einer Diffusions-

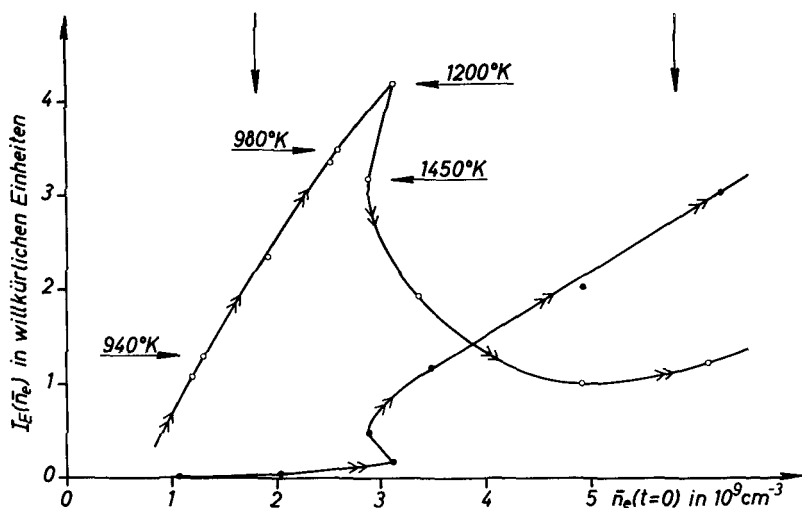


Abb. 8. Intensität I_E in der Entladung in Abhängigkeit von der Elektronendichte \bar{n}_e .

○ 1. neg. Gr. $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$, $v' = v'' = 0$. ● 2. pos. Gr. $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$, $v' = v'' = 0$.

→ Durchlaufungssinn der Kurven mit monoton zunehmender Anregungsstärke. Die vertikalen Pfeile kennzeichnen die Elektronendichten $\bar{n}_e(t=0)$ der zugehörigen Kurven in Abb. 9. Die horizontalen Pfeile kennzeichnen die Intensitäten, denen die angegebenen Rotationstemperaturen der 1. neg. Gr. zuzuordnen sind. Gefäß 3; Druck: 8,5 Torr; Kugelschliffventil geschlossen.

⁷⁾ Kasner und Biondi [18] schwächten die Konzentration metastabiler Neon-Atome, die in ihrer Anordnung eine Nachlieferung von N_2^+ -Ionen im abklingenden Plasma bewirkten, durch eine hinreichende Verlängerung der dem Abklingvorgang vorausgehenden Anregung.

verteilung entspricht. Eine Verbreiterung des Elektronendichteprofiles stellt sich mit zunehmender Wirksamkeit der Volumenrekombination ein und konnte von Kenty [35] durch Sondenmessungen an Edelgasentladungen experimentell nachgewiesen werden. Wegen Gl. (2) in Abschnitt 2.1 oder genauer wegen der Bewertungsfunktion in Gl. (2) (siehe Anhang) kann, trotz steigender Gesamtzahl von Elektronen innerhalb des Gefäßes, der Wert \bar{n}_e konstant bleiben.

Die Kurven in Abb. 8 lassen jedoch sogar einen Rückgang der Elektronendichte \bar{n}_e erkennen, z. B. können dem Wert $\bar{n}_e = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ jeweils drei Intensitäten I_E der 1. neg. Gr. und der 2. pos. Gr. zugeordnet werden.

Es ist sehr fraglich, ob der Rückgang von \bar{n}_e mit steigender Anregung durch Profiländerungen erklärt werden kann. Dagegen bieten vielleicht zusätzlich ausgeführte Messungen der Rotationstemperatur der 1. neg. Gr. eine Erklärungsmöglichkeit; sie lassen erkennen (siehe Abb. 8), daß T_{Rot} zunächst nur langsam, nach Erreichen des Maximums von I_E jedoch, sprunghaft ansteigt. T_{Rot} steigt trotz Abnahme von $\bar{n}_e = 3,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ auf $\bar{n}_e = 2,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ um 250 Grad. Offensichtlich führt hier die steigende Anregungsenergie nicht zu einer Steigerung der Elektronendichte, sondern zu einer Erhöhung der Gastemperatur.

In Analogie zu Abb. 7 wurde in Abb. 9 für zwei verschiedene Anfangselektronendichten $\bar{n}_e(t=0)$, die wiederum in Abb. 8 durch Pfeile gekennzeichnet sind,

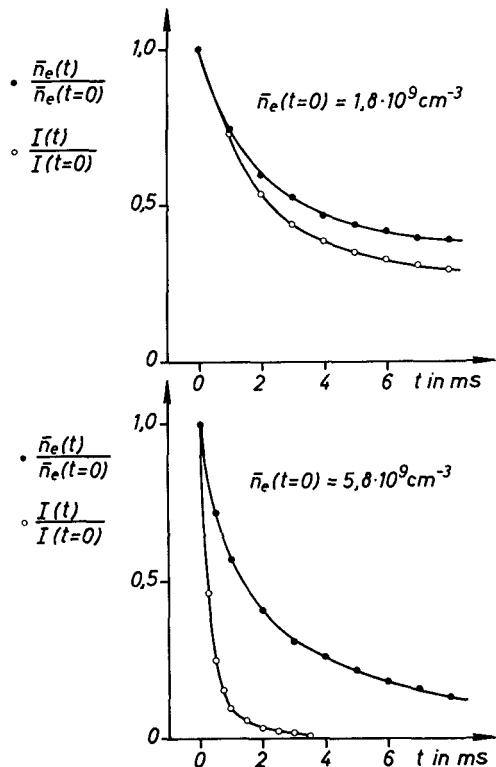


Abb. 9. Zeitlicher Verlauf der normierten Elektronendichte $\bar{n}_e(t)/\bar{n}_e(t=0)$ und der Intensität $I(t)/I(t=0)$ der 1. neg. Gr. des N_2^+ bei zwei verschiedenen Anfangselektronendichten.

Gefäß 3; Druck: 8,5 Torr; Kugelschliffventil geschlossen.

der zeitliche Verlauf der Elektronendichte und der Emission der N_2^+ -Molekulationen normiert aufgetragen. Das abweichende Verhalten der Emission bei starker Anregung, $\bar{n}_e(t=0) = 5,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, tritt hier besonders deutlich hervor.

Das durch die Beziehung (10) skizzierte Erklärungsschema soll nunmehr durch folgende Vorstellung erweitert werden: Eine stärkere Anregung in der Entladung schwächt nicht nur die Konzentration der Teilchen M^* , sondern auch den Nachlieferungsprozeß der Ionen im Nachleuchten. Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung wird durch neuere Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Elektronendichte in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration gegeben, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5.1. Ergebnisse der Elektronendichtemessungen im abklingenden Plasma

Die Messungen wurden an verschiedenen Entladungsgefäßen vorgenommen. Dabei waren Druck und Diffusionslänge so groß gewählt, daß Ladungsträgerverluste durch Wandrekombination vernachlässigt werden können. Das Verhalten der Elektronendichte wird also in allen Fällen durch die Gl. (5) in Abschnitt 3 bestimmt, deren Lösung unbekannt ist, da man die Nachlieferungsfunktion $A(r, t)$ nicht kennt.

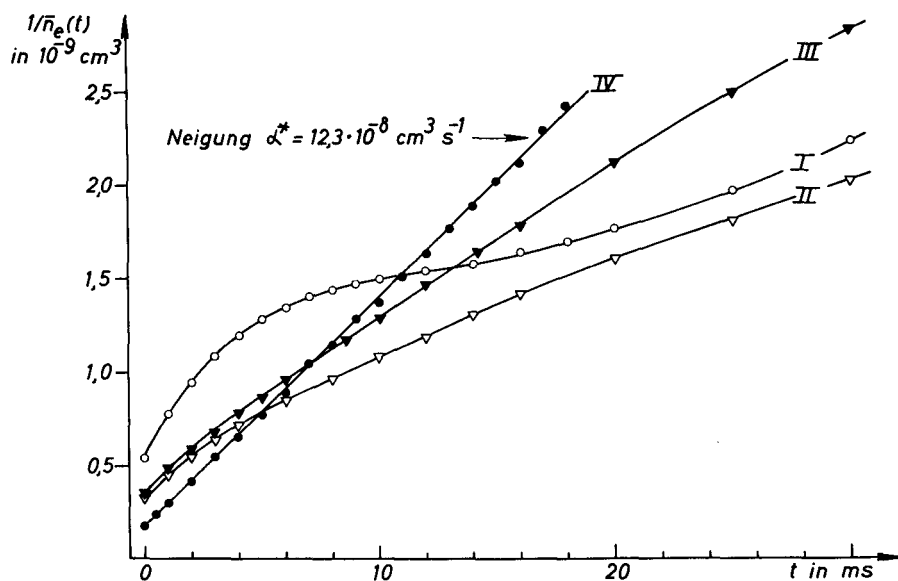


Abb. 10. Experimentell ermittelter Verlauf der reziproken Elektronendichte $1/\bar{n}_e(t)$ nach Abschalten der Entladung.

Parameter: Anfangselektronendichte $\bar{n}_e(t=0)$.

Kurve I : $1,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$;

Kurve II : $3,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, oberer Sprungpunkt in Abb. 8;

Kurve III : $2,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, unterer Sprungpunkt in Abb. 8;

Kurve IV : $5,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Neigung der Geraden IV: $\alpha^* = 12,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Gefäß 3; Druck: 8,5 Torr; Kugelschiffventil geschlossen.

Die Ergebnisse, die mit dem Gefäß 3 gewonnen wurden, sind in den Abb. 10 und 11 wiedergegeben. In Abb. 10 ist die reziproke Elektronendichte $1/\bar{n}_e(t)$ über der Zeit t aufgetragen. Die bei verschiedenen Anregungsstärken in Gefäß 3 vorhandenen Anfangskonzentrationen sind der Abb. 8 zu entnehmen. Die Kurve I, die mit $\bar{n}_e(t=0) = 1,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ beginnt, verläuft, bedingt durch den infolge Nachlieferung nur langsamen Abfall von \bar{n}_e , sehr flach. Das Auftreten einer Wendetangente kann als äußerlich sichtbares Zeichen für die Wirksamkeit der Ionennachlieferung angesehen werden. Die Kurve II bei der nächst stärkeren Anregung beginnt mit einer Elektronendichte $\bar{n}_e(t=0) = 3,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, die der maximalen Intensität der 1. neg. Gr. in Abb. 8 entspricht. Auch diese Kurve verläuft verhältnismäßig flach. Mit zunehmender Zeit t wird die Neigung geringer, so wie man es erwartet, wenn der Nachlieferprozeß verzögert einsetzt und den durch die Vernichtungsprozesse bewirkten Abfall abbremst.

Erhöht man die Anregung weiter, so sinkt \bar{n}_e zunächst auf $\bar{n}_e(t) = 2,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, den Anfangspunkt der Kurve III ab. Trotz der gegenüber Kurve II nur geringen Änderung der Anfangselektronendichte um etwa 6,5%, fällt die Kurve III wesentlich schneller ab. Ganz offensichtlich wird die Ionennachlieferung im abklingenden Plasma bereits merklich schwächer.

Steigert man die Anfangselektronendichte noch weiter, so geht der zeitliche Verlauf der reziproken Elektronendichte, wie Kurve IV zeigt, in eine Gerade

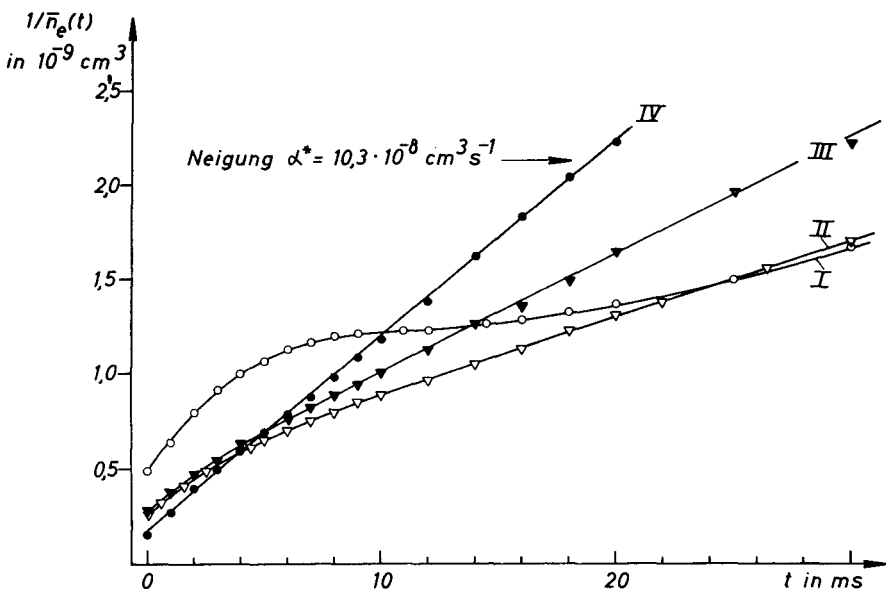


Abb. 11. Experimentell ermittelter Verlauf der reziproken Elektronendichte $1/\bar{n}_e(t)$ nach Abschalten der Entladung. Die Achse des Entladungsgefäßes lag 11 mm unterhalb der Übertragungsachse der Mikrowellen. Parameter: Anfangselektronendichte $\bar{n}_e(t=0)$.

Kurve I : $2,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$;
 Kurve II : $3,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, oberer Sprungpunkt analog Abb. 8;
 Kurve III : $3,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, unterer Sprungpunkt analog Abb. 8;
 Kurve IV : $6,6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Neigung der Geraden IV: $\alpha^* = 10,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$,
 Gefäß 3; Druck: 8,5 Torr; Kugelschiffventil geschlossen.

über; d. h. die Nachlieferung von Ionen im abklingenden Plasma ist, wenn überhaupt noch vorhanden, vernachlässigbar klein geworden. Formelmäßig ist dieser Sachverhalt folgendermaßen auszudrücken: Die Nachlieferfunktion $A(r, t)$ geht gegen null, und die Gerade IV wird durch die Gl. (7) als Lösungsfunktion der Differentialgleichung (6) beschrieben, die ausschließlich durch den Prozeß der Zweierstoßrekombination bestimmt wird.

Nach den in Abschnitt 3 erläuterten Randbedingungen repräsentiert die Kurve IV gerade solche Entladungs- und Anregungsbedingungen, die eine Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten gestatten. Aus der Gerade IV ergibt sich ein Rekombinationskoeffizient $\alpha^* = 12,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Entscheidend für die gerade gezogene Schlußfolgerung ist der geradlinige Verlauf der Kurve IV. Man muß sich daher nochmals die Frage stellen, ob etwa der lineare Kurvenverlauf durch das zufällige Zusammenwirken mehrerer physikalischer Prozesse zustande gekommen sein kann. Gegen einen solchen Zufallseffekt sprechen zumindest zwei Tatsachen.

Einmal ist es äußerst unwahrscheinlich, daß aus dem zufälligen Zusammenwirken mehrerer Prozesse ein linearer Funktionsverlauf über einen großen Variationsbereich der Elektronendichte resultiert — durch die Experimente

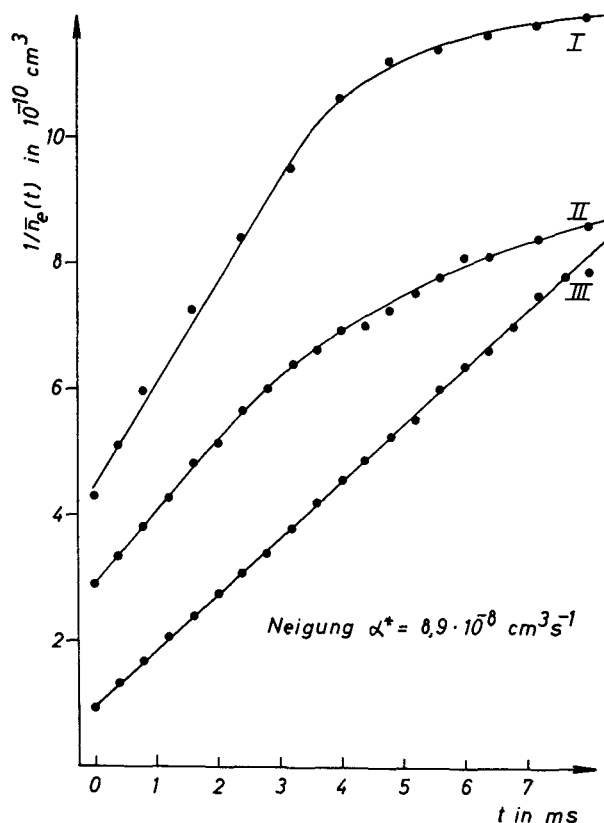


Abb. 12. Experimentell ermittelter Verlauf der reziproken Elektronendichte $1/\bar{n}_e(t)$ nach Abschalten der Entladung. Parameter: Anfangselektronendichte $\bar{n}_e(t=0)$.

Kurve I : $2,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$;
Kurve II : $3,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$;
Kurve III: $10 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.
Neigung der Geraden III: $\alpha^* = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Gefäß 1; Druck: 10 Torr; Kugelschliffventil geschlossen.

wurde Linearität bei Änderung der Elektronendichte um den Faktor 14 sichergestellt.

Zum anderen wurden zur Kontrolle die in Abb. 10 dargestellten Messungen wiederholt, wobei die Mittelachse der Mikrowellenübertragungsachse 11 mm über die Achse des Entladungsgefäßes (siehe Abb. 1) gelegt wurde. Die in Abb. 11 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß der Verlauf der neuen Kurven I bis IV mit dem der Kurven I bis IV in Abb. 10 qualitativ übereinstimmt. Allerdings ergibt sich bei der Auswertung der Geraden IV ein quantitativer Unterschied: In der neuen Gefäßlage der Abb. 11 folgt für den Volumenrekombinationskoeffizienten der Wert $\alpha^* = 10,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Erklärung für diesen quantitativen Unterschied wird in Abschnitt 5.2 gegeben.

Die Ergebnisse analoger Messungen an den Gefäßen 1 und 2 sind in Abb. 12 und 13 dargestellt. Die zu den Meßreihen am Gefäß 1 zugehörigen Anfangskonzentrationen sind der Abb. 6 zu entnehmen. Die Kurven I und II, die beide bei schwacher Anregung ermittelt worden sind, biegen infolge der Ionennachlieferung nach unten ab. Aus der bei stärkerer Anregung erhaltenen Geraden III ergibt sich der Wert $\alpha^* = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, der gut mit dem aus den Messungen an Gefäß 2 (siehe Abb. 13) abgeleiteten Wert übereinstimmt. Die ermittelten Rekombinationskoeffizienten α^* sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

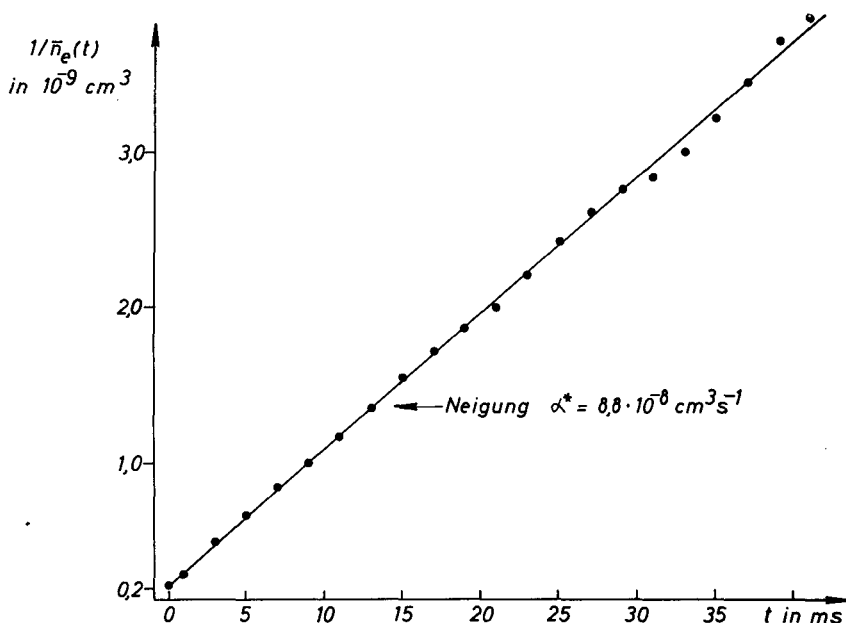


Abb. 13. Experimentell ermittelter Verlauf der reziproken Elektronendichte $1/\bar{n}_e(t)$ nach Abschalten der Entladung.

Neigung der Geraden: $\alpha^* = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Gefäß 2; Druck: 10 Torr; Kein Nebenvolumen.

Tabelle 2: Experimentell ermittelte Werte α^* in $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Gefäß-Nr.	1	2	3
α^*	8,9	8,8	10,3 ^{*)} 12,3
γ	8	18	14

^{*)} Bei der Messung lag die Achse des Entladungsgefäßes 11 mm unterhalb der Übertragungsachse.

γ bezeichnet das Verhältnis der Werte der Elektronendichte an den beiden Grenzen des linearen Bereiches.

5.2. Einfluß der Elektronendichteverteilung

Im Abschnitt 3 und im Anhang ist dargelegt, daß die ermittelten Werte α^* einer Korrektur bedürfen, falls die Elektronendichteverteilung innerhalb des Entladungsgefäßes nicht homogen ist. Der erforderliche Korrekturfaktor kann nach Gl. (12) im Anhang errechnet werden, wenn die Elektronendichteverteilung bekannt ist.

In einer vorausgegangenen Arbeit (Fig. 7 in [20]) konnte bei niedrigen Drücken (≈ 2 Torr) aus der experimentell ermittelten Leuchtdichteverteilung der 1. neg. Gr. des N_2^+ auf die Elektronendichteverteilung geschlossen werden. Daher wurden umfangreiche Untersuchungen über die spektralen Leuchtdichteverteilungen der Entladung und des Nachleuchtens in Abhängigkeit von der Anregungsstärke durchgeführt⁸⁾.

Wie weit die Ergebnisse, die bei höheren Drücken für die spektrale Leuchtdichteverteilung gewonnen wurden, auf die hier gesuchte Elektronendichteverteilung übertragen werden können, läßt sich schon an einer Serie von Registrierungen erläutern. Die Abb. 14 zeigt vier Beispiele experimentell an Entladungsgefäß 3 bei einem Druck von 8,5 Torr ermittelter normierter Leuchtdichteverteilungen $I(z)/I_{\max}$ und $I(r)/I_{\max}$ der O-O-Bande der 1. neg. Gr. des N_2^+ in der Entladung und 2 ms nach Abschalten der Entladung. Die Anregungsstärke, ausgedrückt durch die Anfangselektronendichte $\bar{n}_e(t=0) = 4,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, ist bereits sehr hoch und kommt der zur Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten (siehe Abb. 10, Kurve IV) benutzten nahe. Bei noch stärkerer Anregung fällt die Intensität im Nachleuchten so schnell ab (siehe Abb. 9 unten), daß die Ermittlung einer Leuchtdichteverteilung im abklingenden Plasma nicht mehr möglich war.

Die Leuchtdichteverteilung $I(z, t = 2 \text{ ms})/I_{\max}$ zeigt, daß der Intensitätsabfall der 1. neg. Gr. innerhalb des Gefäßes sehr unterschiedlich ist. Stärker nachleuchtende Randzonen verhindern, vor allem bei Beobachtung von der Stirnseite her, den Blick ins Innere des Entladungsgefäßes. Da außerdem die Intensität der 1. neg. Gr., wie an Hand der Abb. 9 in Abschnitt 4 dargelegt wurde, bei stärkerer Anregung schneller abfällt als die Elektronendichte, repräsentieren die Leuchtdichteverteilungen der N_2^+ in Abb. 14 sicher nicht

⁸⁾ H. H. Brömer, Z. Naturf., erscheint demnächst.

die Elektronendichteverteilung. Die Leuchtdichteverteilung wird, wie in Abschnitt 5.4 noch näher ausgeführt wird, stark durch die Nachlieferung von Ladungsträgern beeinflusst, die bei hohen Drücken in besonders komplizierter Weise vom Ort innerhalb des Entladungsgefäßes abhängt; zur Korrektur der ermittelten Werte α^* werden daher Abschätzungen erforderlich.

Für den Fall eines durch Volumenrekombination beherrschten abklingenden Plasmas wird allgemein angenommen, daß die sich einstellenden Elektronendichteverteilungen entweder in der Mitte abgeflachten Diffusionsverteilungen

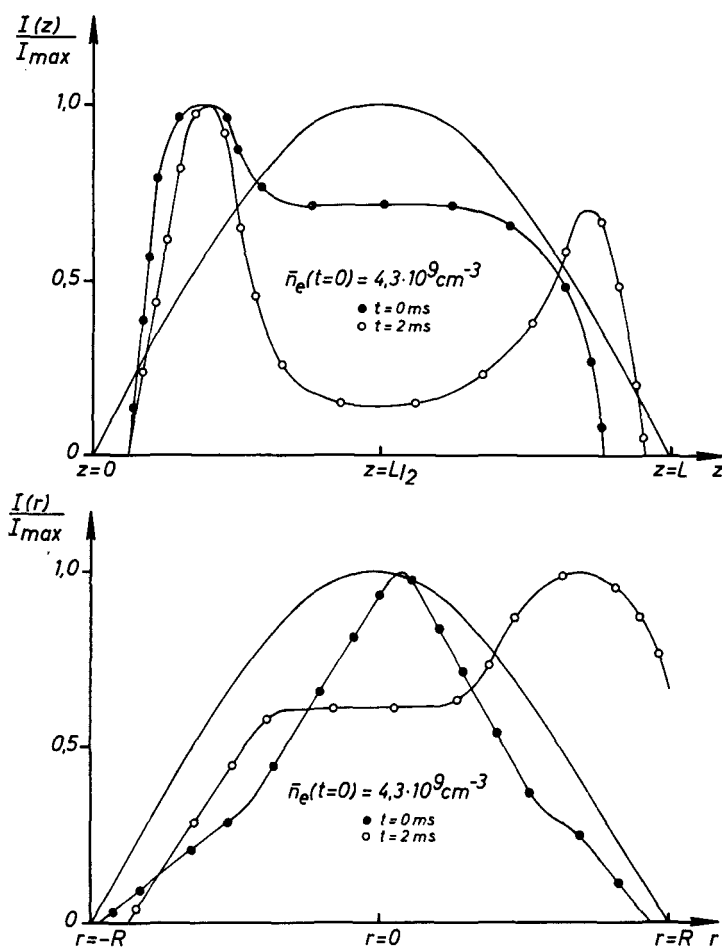


Abb. 14. Normierte Leuchtdichteverteilungen $I(z)/I_{max}$ und $I(r)/I_{max}$ der 0-0-Bande der 1. neg. Gr. des N_2 in der Entladung und 2 ms nach Abschalten der Entladung bei einer Anfangselektronendichte $\bar{n}_e(t=0) = 4,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abb. 8).

z = Achsial- und r = Radialposition der vom Monochromator erfaßten leuchtenden Plasmasäule (siehe Abb. 2). I_{max} = zu jeder Leuchtdichteverteilung gehörige maximale Leuchtdichte.

Die ausgezogenen Kurven stellen eine zur Diffusionsverteilung der Ladungsträger (siehe Gl. 11 in 5.2.) proportionale theoretische Leuchtdichteverteilung dar.

Gefäß 3; Druck: 8,5 Torr; Kugelschiffventil geschlossen.

(siehe hierzu *Gray* und *Kerr* [30]) ähneln oder der Diffusionsverteilung selbst

$$\bar{n}_e(r, z) = \bar{n}_e(0, L/2) J_0(\lambda_1 r/R) \sin(\pi z/L) \quad (11)$$

($\lambda_1 = 2,405$ ist die 1. Nullstelle der Besselfunktion 0. Ordnung J_0)

entsprechen (siehe Abb. 14). Die zugehörigen Abweichungen der ermittelten Werte α^* von den Rekombinationskoeffizienten α bei systematischen Abweichungen von der homogenen Verteilung können bis zu 27 % (siehe hierzu Abschnitt 3 und insbesondere den Anhang) betragen. Die Unsicherheit, die sich aus einer quantitativ überhaupt nicht bekannten systematischen Abweichung der vorhandenen von einer homogenen Verteilung ergeben kann, vermindert sich auf die Hälfte, d. h. auf $\pm 13,5\%$, wenn man die ermittelten Werte α^* in die Mitte des einseitigen Unsicherheitsbereiches von 27 % verschiebt, d. h. um 13,5 % verkleinert. Lassen sich jedoch aus dem Experiment Abschätzungen darüber anstellen, ob und gegebenenfalls um wieviel die vorhandene Verteilung einer homogenen oder einer reinen Diffusionsverteilung nahe kommt, so wird sich die Verschiebung oder Korrektur der gemessenen Werte α^* mit größerer Sicherheit vornehmen lassen.

In den Entladungsgefäßen 1 und 2 lag die vorhandene Elektronendichteverteilung sicher näher einer homogenen Verteilung; nach dem experimentellen Befund wird die für die ermittelten Werte α^* erforderliche Korrektur auf -10% geschätzt. Damit ergibt sich für beide Entladungsgefäße übereinstimmend der Wert

$$\alpha = 8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Für das Entladungsgefäß 3 sind zusätzliche Überlegungen erforderlich, da als Folge des radialen Temperaturgradienten sich unter dem Einfluß der Schwerkraft ein von der Rotationssymmetrie abweichendes Gas- und Elektronendichteprofil einstellte.

Mit Hilfe des „räumlichen Auflösungsvermögens“ des Mikrowelleninterferometers [22] und durch ergänzende Untersuchungen mit einem Modellplasma aus Styropor konnte experimentell verifiziert werden, daß die Zone maximaler Elektronendichte in der Entladung etwa 11 mm oberhalb der Achse des Entladungsgefäßes lag. Um eine Abschätzung der in diesem Fall erforderlichen Profilkorrektur vornehmen zu können, wurden daher zwei voneinander unabhängige Bestimmungen des Rekombinationskoeffizienten α^* vorgenommen. Die Messungen wurden einmal bei symmetrischer Lage (Index 1) von Gefäß- und Übertragungsachse der Mikrowellen vorgenommen (siehe Abb. 10) und zum anderen bei 11 mm oberhalb der Gefäßachse liegender, durch die Zone maximaler Elektronendichte bestimmter Lage der Übertragungsachse (Index 2, siehe Abb. 11).

Es läßt sich zeigen, daß die beiden so erhaltenen Werte α_1^* und α_2^* (siehe Tabelle 2) miteinander konsistent sind und mit einer zusätzlichen Messung über eine Profilkorrektur ineinander überführt werden können.

Zur Korrektur der beiden Werte α_1^* und α_2^* wird Gl. (12) im Anhang herangezogen. Dann gilt

$$\alpha = \alpha_1^* \frac{\langle N_x(\mathbf{r}) \rangle}{\langle N_x^2(\mathbf{r}) \rangle} \frac{1}{V} \int_V g_1(r) N_x(\mathbf{r}) dV \quad (12)$$

und

$$\alpha = \alpha_2^* \frac{\langle N_x(\mathbf{r}) \rangle}{\langle N_x^2(\mathbf{r}) \rangle} \frac{1}{V} \int_V g_2(r) N_x(\mathbf{r}) dV. \quad (13)$$

Darin bedeuten $g_1(r)$ und $g_2(r)$ die zu den beiden Gefäßlagen gehörenden Bewertungsfunktionen und $N_x(\mathbf{r})$ die unbekannte in beiden Gefäßlagen übereinstimmende zeitunabhängige Elektronendichteverteilung. Durch Gleichsetzen von (12) und (13) erhält man

$$\alpha_1^* = \frac{\int_V g_2(r) N_x(\mathbf{r}) dV}{\int_V g_1(r) N_x(\mathbf{r}) dV} \alpha_2^* = \frac{\bar{n}_{e_2}}{\bar{n}_{e_1}} \alpha_2^*, \quad (14)$$

wobei \bar{n}_{e_1} und \bar{n}_{e_2} die zu einer beliebigen Elektronendichte $n_e(\mathbf{r})$ in den Gefäßlagen 1 und 2 nach der Definitionsgleichung (2) des Anhangs gehörenden mittleren Elektronendichten sind.

Zur Bestimmung zweier zusammengehörender Werte \bar{n}_{e_1} und \bar{n}_{e_2} eignete sich besonders gut die durch das Maximum und die Unstetigkeit des Intensitätsverhaltens der 1. neg. Gr. in Abb. 8 festgelegte und sehr genau reproduzierbar einzustellende Elektronendichte. Setzt man die zugehörigen Werte $\bar{n}_{e_1} = 3,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abb. 10, Kurve II) und $\bar{n}_{e_2} = 3,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abb. 11, Kurve II) zusammen mit den Werten α_1^* und α_2^* aus Tabelle 2 (siehe Abschnitt 5.1) in die Beziehung (14) ein, so erweist sich diese Beziehung als überraschend gut erfüllt: die Abweichung bleibt unter 5%! Es ist zu folgern, daß die zunächst vorausgesetzte Zeitunabhängigkeit der Elektronendichteverteilung während des Nachleuchtens offenbar gut erfüllt ist und die Elektronendichteverteilung mit steigender Anregung über das Maximum der Intensität der 1. neg. Gr. in Abb. 8 hinaus nahezu konstant bleibt.

Die Werte $\alpha_1^* = 12,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $\alpha_2^* = 10,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ unterscheiden sich um 20%; somit scheint eine Korrektur des Wertes α_2^* , der wegen der „Einseitigkeit“ der Korrektur bereits dem wirklichen Wert von α näherliegen muß als α_1^* , um –20% dem experimentellen Befund angemessen zu sein. Damit ergibt sich aus den Messungen an Gefäß 3 der Wert

$$\alpha = 8,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

in guter Übereinstimmung mit dem für die Entladungsgefäße 1 und 2 ermittelten gemeinsamen Wert.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß die an den Gefäßen 1 bis 3 ermittelten Werte für α alle mit Meßfehlern behaftet sind, so folgt durch Abrundung des aus den Messungen an Gefäß 3 ermittelten Wertes ein für die Messungen an den Gefäßen 1 bis 3 gemeinsam gültiger runder Wert

$$\alpha = 8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Da die hier entwickelten und diskutierten Vorstellungen und die zur Erklärung herangezogenen Elementarprozesse das wesentliche Problem dieser Arbeit darstellen, ist es zunächst bedeutungslos, ob der ermittelte Wert für α auf 1, 5 oder 25 % genau bekannt ist, was daher auch nicht näher untersucht zu werden braucht.

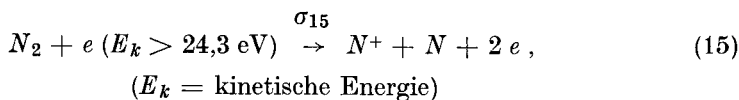
5.3. Ionen in Stickstoff

In Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, daß der zeitliche Verlauf der reziproken Elektronendichte bei geeigneten Anregungsbedingungen linear proportional zur Zeit verläuft, so als ob nur Zweierstoßrekombination zwischen positiven Ionen und Elektronen ohne gleichzeitige Ionennachlieferung stattfindet.

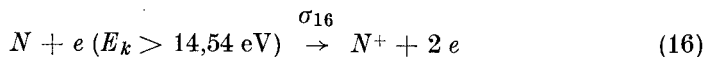
In Stickstoff sind 4 Sorten von positiven Ionen, N^+ , N_2^+ , N_3^+ und N_4^+ , nachgewiesen worden [36, 37, 38], denen je ein Rekombinationskoeffizient $\alpha_{+,i}$ zugeordnet werden muß. Ein einheitlicher Rekombinationskoeffizient α kann nur dann über einen größeren Bereich der Elektronendichte ermittelt werden, wenn eine Ionensorte überwiegt — damit stellt sich die Frage, welche der vier Ionenarten im vorliegenden Fall dominierend ist⁹⁾:

a) N^+ -Ionen

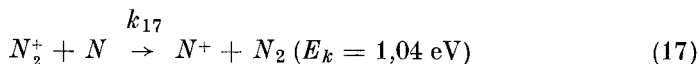
Es gibt eine Reihe von Bildungsprozessen für N^+ -Ionen, die in der Entladung und auch im Nachleuchten wirksam sein und zur Ausbildung größerer Konzentrationen führen können. Hier sind zu nennen die dissoziative Ionisierung nach dem Schema



die Elektronenstoßionisierung von N-Atomen



und Ladungs- oder Ion-Atomaustausch, die beide nach dem Schema



dargestellt werden.

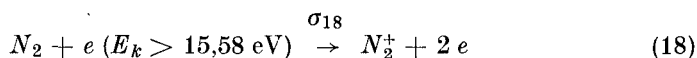
Wegen der Wirksamkeit der Prozesse (17) vermutet *Briglia* [39], daß die im nachleuchtenden Plasma vorhandenen N_2^+ -Ionen im Verlaufe des Abklingens in N^+ -Ionen umgewandelt werden, und führt an, daß beispielsweise bei einem Druck von 7,6 Torr, einem Dissoziationsgrad von 1 % (d. h. $n_N \gg n_{N_2^+}$) und einer Konstanten $k_{17} \approx 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ die Umwandlung in N^+ -Ionen nach einem exponentiellen zeitlichen Verlauf mit der Zeitkonstanten $\tau = (k_{17} n_N)^{-1} = 3,7 \text{ ms}$ vor sich gehen würde.

⁹⁾ Eine sehr vollständige Übersicht über die in reinem Stickstoff möglichen Ionisierungsprozesse vermittelt eine Arbeit von *Briglia* [39].

Experimentelle Bestimmungen der Konstanten k_{17} liegen nicht vor.

In einer neueren Arbeit schätzen *Ferguson et al.* [40] auf Grund ihrer Messungen ab, daß $k_{17} \ll 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, so daß möglicherweise $k_{17} = 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ einen oberen Grenzwert darstellt. Da mit zunehmender Reinheit des Stickstoffs die Dissoziation in der Entladung abnimmt [41] — wir beobachten nur ein sehr schwaches Lewis-Rayleigh-Nachleuchten —, dürfte ein Dissoziationsgrad von $\approx 10/100$ für die hier vorliegenden Verhältnisse zutreffender sein¹⁰⁾; mit diesem Dissoziationsgrad ergibt sich $\tau \geq 37 \text{ ms}$ — d. h. die Prozesse (17) verlieren für die Bildung von N^+ -Ionen an Bedeutung.

Die Wirkungsquerschnitte σ_{15} und σ_{16} sind bekannt [42] und können mit dem Wirkungsquerschnitt σ_{18} für die direkte Ionisierung



von N_2 -Molekülen verglichen werden. Für eine grobe Abschätzung soll angenommen werden, daß die Stoßenergie der Elektronen $E_k = 25 \text{ eV}$ beträgt. Dann ist [43] $\sigma_{15} = 0,001 \pi a_0^2$ sehr viel kleiner als [44] $\sigma_{18} = 0,788 \pi a_0^2$, das sich seinerseits von [45] $\sigma_{16} = 1,44 \pi a_0^2$ nur um den Faktor ≈ 2 unterscheidet ($a_0 = \text{Bohr-Radius}$). Da jedoch die Atomkonzentration um etwa den Faktor 10^{-3} geringer ist als die der Moleküle, dürften nicht nur der Prozeß (15), sondern auch der Prozeß (16) weit hinter dem Prozeß (18) zurückbleiben¹¹⁾. In der Tat hat *Briglia* [39] bei massenspektroskopischen Untersuchungen bei einem Druck von $\approx 1 \text{ Torr}$ im Lewis-Rayleigh-Nachleuchten, also in Gegenwart größerer Atomkonzentrationen, gefunden, daß 80 % der positiven Ionen aus N_2^+ - und nur 20 % aus N^+ -Ionen bestanden.

Ähnliche Untersuchungen von *Fite et al.* [46] am abklingenden Plasma einer HF-Entladung erwiesen, daß auch hier N^+ -Ionen die Minorität bildeten. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Erfahrungen, die bei experimentellen Bestimmungen von Ionenbeweglichkeiten gemacht wurden [47]. Bei Benutzung von Gasentladungen als Ionenquelle können N^+ -Ionen vollständig fehlen.

Für das Verschwinden der N^+ -Ionen im Nachleuchten müssen vor allem ambipolare Diffusion und Volumenrekombination in Betracht gezogen werden, da N^+ -Ionen zur Bildung von N_2^+ -, N_3^+ - und N_4^+ -Ionen praktisch nicht beitragen und die Prozesse (17), von rechts nach links durchlaufen, endotherm und damit wenig wahrscheinlich sind.

Die Wirksamkeit der ambipolaren Diffusion wurde mit Hilfe der von *Saporo-schenko* [49] und *Keller et al.* [47] ermittelten Beweglichkeiten, die gut übereinstimmen, abgeschätzt. Danach braucht die Diffusion bei den hier gewählten Gefäßabmessungen und Drucken nicht berücksichtigt zu werden.

¹⁰⁾ *Zwirner* [48] bestimmte an sehr reinem, strömendem Stickstoff, der nach Anregung durch eine HF-Entladung ein vergleichbar schwaches Lewis-Rayleigh-Nachleuchten zeigt, die N-Atomkonzentration in üblicher Weise durch Titration mit NO-Molekülen. Der gefundene Dissoziationsgrad betrug etwa $10/100$.

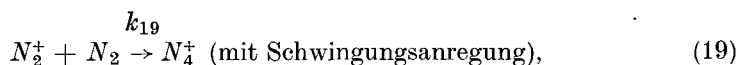
¹¹⁾ Sehr wahrscheinlich geht die Ionisierung in der Entladung in Stufenprozessen vor sich.

Der Rekombinationskoeffizient für N^+ -Ionen [50] liegt in der Größenordnung von $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und ist damit um 5 Zehnerpotenzen kleiner als die aus den Messungen (siehe Tabelle 2 in Abschnitt 5.1) ermittelten Werte für α^* .

Es kann somit gefolgert werden, daß in den hier untersuchten abklingenden Plasmen keine nennenswerten Konzentrationen von N^+ -Ionen vorhanden sind.

b) N_4^+ -Ionen

Für die Bildung von N_4^+ -Ionen sind drei Reaktionsschemata bekannt. Neben der von Varney [51] vorgeschlagenen Bildung im Zweierstoß



dessen Wirksamkeit auch von anderen Autoren [38, 46, 49] bestätigt wird, muß bei höheren Drucken ein Dreierstoßprozeß [52, 53]



berücksichtigt werden. Auch eine assoziative Ionisation wurde beobachtet [52, 54]:



Varney [55] ermittelte eine Bindungsenergie von 0,5 eV für N_4^+ -Ionen. Wegen dieser geringen Bindungsenergie wird angenommen, daß N_4^+ -Ionen unter den hier für die Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten gewählten Anregungsbedingungen sowohl in der Entladung als auch im Nachleuchten nicht beständig sind. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Fite et al. [46], die nachweisen konnten, daß die Geschwindigkeitskonstante k_{19} bei Hochfrequenzanregung um 60 % kleiner ist als bei Elektronenstoßanregung. Sowohl Saporoschenko [49] als auch Keller et al. [47] bestätigen durch ihre Arbeiten die mit wachsendem Verhältnis Feldstärke/Druck zunehmende Rückbildung [51, 56] von N_2^+ -Ionen nach dem Schema



Biondi und Mitarbeiter [18, 21] ermittelten als vorläufigen Wert für die Rekombination von N_4^+ -Ionen $\alpha = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist 25mal größer als der in dieser Arbeit ermittelte Rekombinationskoeffizient. Damit wird es, unter Berücksichtigung der obigen Ausführungen, wenig wahrscheinlich, daß bei den hier diskutierten Untersuchungen N_4^+ -Ionen wesentlich an der Volumenrekombination beteiligt sind.

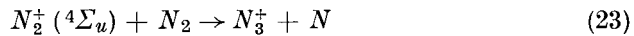
c) N_3^+ -Ionen

In Verbindung mit massenspektroskopischen Untersuchungen an Entladungen [36, 37, 53, 57] und bei Bestimmungen von Ionenbeweglichkeiten [47, 49, 58] sind N_3^+ -Ionen von mehreren Experimentatoren gefunden worden. Fite et al. [46] konnten an einem abklingenden Plasma bei 0,5 Torr N_3^+ -Ionen nachweisen. Biondi et al. [18, 21] fanden, daß im Nachleuchten von Stickstoff, Stickstoff-Helium- und Stickstoff-Neon-Gemischen bei Stickstoffpartialdrucken zwischen 0,1 und 7 Torr N_4^+ - und N_3^+ -Ionen dominieren. Auch Briglia [39] weist nach,

daß in einem nachleuchtenden Stickstoffplasma, dessen Anregungsbedingungen denen dieser Arbeit nahe kommen und am besten durch eine Anfangsanregung nahe dem Maximum der 1. neg. Gr. in Abb. 6 und 8 gekennzeichnet werden, die N_3^+ -Konzentration die aller anderen Ionen um den Faktor 10 übertrifft.

N_3^+ -Ionen sind sehr stabil gegenüber Dissoziation in $N_2 + N^+$ oder $N_2^+ + N$. Unter der Voraussetzung, daß der unten genannte Prozeß (23) mit Energie-resonanz verläuft, betragen die Bindungsenergien [39, 49, 59] $(2,8 \pm 0,5)$ eV und $(3,8 \pm 0,5)$ eV. Es müßte daher zunächst erwartet werden, daß auch unter den hier benutzten Anregungsbedingungen größere Konzentrationen von N_3^+ -Ionen in Entladung und Nachleuchten vorhanden sind.

Die Bildung von N_3^+ -Ionen geht sehr wahrscheinlich [38, 39, 47, 49, 52, 60] über einen metastabilen Zustand des Ions nach dem von *Cermák* und *Herman* [61, 62] aus massenspektroskopischen Untersuchungen vorgeschlagenen Prozeß



vor sich. Die hinsichtlich der Energiebilanz möglichen Prozesse



wurden noch nicht beobachtet. Ebenso kommt dem Dreierstoßprozeß



wenig Bedeutung zu, zumal die N^+ -Konzentration gering sein dürfte.

Die Lebensdauer des $^4\Sigma_u$ -Zustandes wurde von *Briglia* [39] als $< 10^{-6}$ s und von *Dahlquist* [63] $\approx 10^{-7}$ s abgeschätzt, d. h. Prozeß (23) braucht nur in der Entladung, nicht aber im abklingenden Plasma berücksichtigt zu werden, oder mit anderen Worten: Bei Beschränkung auf den Prozeß (23) können im abklingenden Plasma auftretende N_3^+ -Ionen nur aus der vorausgegangenen Entladung stammen.

5.4. Ionisierungs- und Anregungsprozesse im abklingenden Plasma

Nach zahlreichen Untersuchungen [64 bis 70] der letzten Jahre zur Frage der Elementarprozesse im abklingenden N_2 -Plasma ist möglicherweise von *Briglia* [39] nach einer sehr systematischen Suche der Schlüssel zum Verständnis der Ionisierungs- und Anregungsprozesse gefunden worden, der auch für die Elektron-Ion-Rekombination von Bedeutung ist.

Briglia nimmt an, daß die Ionen im abklingenden Plasma in einem Zweierstoß zwischen einem metastabilen Molekül und einem metastabilen Atom nach dem Schema



d. h. in einem zur dissoziativen Rekombination von N_3^+ -Ionen und Elektronen

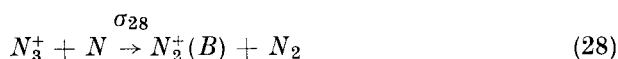


inversen Prozeß nachgeliefert werden.

Der Prozeß (27) verläuft sehr schnell — Untersuchungen von *Biondi et al.* lassen für α_{27} Werte der Größenordnung $\approx 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ vermuten —, so daß auch seine Umkehrung (26) schnell verlaufen dürfte.

Das verzögerte Einsetzen der Ionennachlieferung (siehe Abb. 5 und Abschnitt 4) erklärt *Briglia* damit, daß die metastabilen Moleküle N_2^+ zu Schwingungen angeregt seien und erst während des Abklingens durch Stoßaktivierung in den für den Prozeß der assoziativen Ionisation günstigsten Schwingungszustand überführt würden.

Zur Erklärung der beobachteten Proportionalität zwischen Elektronendichte \bar{n}_e und der Intensität der 1. neg. Gr. im Nachleuchten schlägt *Briglia* den Prozeß



vor. Dabei setzt er voraus, daß N_3^+ -Ionen dominieren und die Atomkonzentration so groß ist, daß durch den Prozeß (28) die Atomkonzentration n_N nicht verändert wird.

Gegenüber dem von *Briglia* vorgeschlagenen Anregungsprozeß (28) war in eigenen Arbeiten der bereits in Abschnitt 4 erwähnte Anregungsprozeß (10) bevorzugt worden. Beiden Anregungsprozessen gemeinsam ist, daß sie für die Emission negativer Banden im Nachleuchten die Anregung vorhandener oder nachgebildeter *Molekülionen* verantwortlich machen. Sie unterscheiden sich dadurch, daß der Prozeß (10) von zweiatomigen und der Prozeß (28) von dreiatomigen Molekülionen ausgeht.

Es soll zunächst unterstellt werden, daß der von *Briglia* vorgeschlagene Prozeß (28) für das Verhalten der in den vorausgegangenen Abschnitten beschriebenen reinen Stickstoffplasmen verantwortlich ist. Dann wäre zu prüfen, ob und inwieweit eine solche Unterstellung mit den experimentellen Beobachtungen an reinen Stickstoffplasmen verträglich ist.

In Abschnitt 4 wurde gezeigt, daß nach Erreichen eines Maximums die Intensität der 1. neg. Gr. in der Entladung mit steigender Anregung abnimmt und dabei im Nachleuchten schneller abfällt als die Elektronendichte.

Die Intensität der nach (28) angeregten negativen Banden kann bei konstantem σ_{28} abnehmen mit Verringerung der Konzentration entweder der N_3^+ oder der N oder beider Partner. Bei steigender Anregung in der Entladung ist jedoch keine Abnahme des Dissoziationsgrades, sondern höchstens eine Zunahme der Atomkonzentration zu erwarten. Dann bleibt zur Erklärung des beobachteten Intensitätsverhaltens nur die Annahme, daß nach Erreichen des Intensitätsmaximums (siehe Abb. 6 und 8) die N_3^+ -Konzentration in der Entladung geringer wird und im Nachleuchten schneller abfällt als die Elektronendichte.

Gerade der schnelle Abfall der N_3^+ -Konzentration im Nachleuchten muß aber auch nach den bisherigen Darlegungen erwartet werden: Nach den experimentellen Ergebnissen des Abschnitts 5.1 nimmt mit starker Anregung die Nachlieferung von Ionen im Nachleuchten, d. h. bei Gültigkeit des Prozesses (26) die Nachlieferung von N_3^+ -Ionen ab und wird schließlich vernachlässigbar klein. Damit stehen für die Emission negativer Banden gemäß Prozeß (28)

im Nachleuchten nur noch aus der Entladung stammende N_3^+ -Ionen zur Verfügung (siehe Abschnitt 5.3), die durch diesen Prozeß sehr schnell in N_2^+ -Ionen umgewandelt werden.

Da die Intensität der negativen Banden bei starker Anregung sehr schnell, und zwar sehr viel schneller als die Elektronendichte (siehe Abb. 9, unten) abfällt, erfolgt die Umwandlung etwa aus starker Entladung stammender N_3^+ -Ionen in N_2^+ -Ionen nach Prozeß (28) so schnell, daß die beobachtete Volumenrekombination praktisch nur eine Zweierstoßkombination zwischen N_2^+ und Elektronen sein kann.

Das hier gegebene Erklärungsschema führt zu einem fast paradox anmutenden Ergebnis, wenn man es zur Deutung der in Abb. 14 dargestellten Leuchtdichteverteilungen heranzieht: Die Leuchtdichteverteilungen der N_2^+ -Ionen in Abb. 14 repräsentieren die räumlichen Verteilungen der N_3^+ -Ionen im Gefäß! Zu dieser Deutung muß allerdings vorausgesetzt werden, daß die zur Anregung negativer Banden gemäß Prozeß (28) erforderlichen N-Atome nahezu homogen über das Gefäß verteilt sind, eine Voraussetzung, die jedoch recht gut erfüllt gewesen sein dürfte.

Diese allgemeinen Überlegungen mögen durch einige quantitative Betrachtungen ergänzt werden.

Als Wirkungsquerschnitt für die Reaktion (28) vermutet *Briglia* einen Wert $\sigma_{28} \approx 10^{-15} \text{ cm}^2$. Rechnet man diesen Wirkungsquerschnitt in die zugehörige Geschwindigkeitskonstante $k_{28} = \sigma_{28} \bar{v}_{\text{rel}}$ um [71], so erhält man bei einer Gastemperatur von 500 °K $k_{28} \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Mit dieser Geschwindigkeitskonstante ergibt sich bei einem Druck von 8,5 Torr und einem Dissoziationsgrad von 10/100 ($n_N = 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) als zeitunabhängige Quantenemissionsrate eines N_3^+ -Ions

$$v_{ph} = \frac{\frac{dn_{N_3^+}}{dt}}{n_{N_3^+}} = \frac{\frac{dn_{N_2^+}}{dt}}{n_{N_3^+}} = k_{28} n_N = 6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}. \quad (29)$$

In einer früheren Arbeit [20] wurde bei einem Druck von 10,5 Torr die Quantenemissionsrate \dot{n}_{ph} der 1. neg. Gr. experimentell ermittelt. Bei einer Elektronendichte $\bar{n}_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ betrug sie $\dot{n}_{ph} = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Hieraus wurde, unter Voraussetzung der Proportionalität zwischen Intensität der 1. neg. Gr. und der Dichte der Elektronen (oder positiven Ionen) im Verlaufe des Nachleuchtens, für die zeitunabhängige Quantenemissionsrate eines Ions der Wert

$$v_{ph} = \frac{\dot{n}_{ph}}{\bar{n}_e} = \frac{\dot{n}_{ph}}{\bar{n}_+} = 5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (30)$$

ermittelt.

Setzt man voraus, daß es sich um N_3^+ -Ionen handelt, d. h. $n_+ \approx n_{N_3^+}$, so ist der Wert $v_{ph} = 5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ um etwa den Faktor 10 kleiner als der mit Hilfe der Konstanten k_{28} ermittelte Wert. Daraus wäre zu schließen, daß der oben angegebene Wert σ_{28} und damit auch für k_{28} um den Faktor 10 zu groß geschätzt wurde. Da die Lebensdauer des $B^2\Sigma_u^+$ -Zustandes des N_2^+ gegenüber

Emission vernachlässigbar klein gegenüber der Zeitkonstanten des Anregungsprozesses (28) ist, kann der Reziprokwert der Quantenemissionsrate gleich der Lebensdauer τ der N_3^+ -Ionen gegenüber Umwandlung in N_2^+ -Ionen gesetzt werden. Mit einem Wert für die Geschwindigkeitskonstante $k_{28} \approx 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich dann

$$\tau = \frac{1}{v_{ph}} \approx \frac{1}{6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}} = 0,17 \text{ ms} . \quad (31)$$

Dieser Wert τ in der Größenordnung von 10^{-4} s ist sehr klein, verglichen mit der Dauer, über die der Elektronendichteabfall zur Ermittlung des Rekombinationskoeffizienten beobachtet wurde. Damit ist quantitativ bestätigt, daß die Umwandlung etwa aus starker Entladung stammender N_3^+ -Ionen in N_2^+ -Ionen im abklingenden Plasma so schnell erfolgt, daß praktisch nur N_2^+ -Ionen im Volumen rekombinieren.

Aus den ausgeführten Überlegungen und zahlenmäßigen Abschätzungen ist hinsichtlich der beiden vorgeschlagenen Anregungsprozesse (10) und (28) folgender Schluß zu ziehen:

Bei starker Anregung in der Entladung ist zwar kein eindeutiges Argument gegen ein gleichzeitiges Auftreten des Anregungsprozesses (10) zu erkennen, jedoch sprechen die genannten experimentellen Beobachtungen dafür, daß in diesem Fall der Anregungsprozeß (28) überwiegt.

5.5. Temperaturabhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten

Der Prozeß der dissoziativen Rekombination [12] von N_2^+ -Ionen ist schematisch in Abb. 15 dargestellt. Bei einem Stoß zwischen einem N_2^+ -Ion und einem Elektron wird in einem strahlungslosen Übergang die Energie ε übertragen- und das Ion geht in ein angeregtes instabiles Molekül N_2^* über, für das zwei Zerfallsmöglichkeiten bestehen. Entweder zerfällt es mit der Lebensdauer τ_a unter Autoionisation in die ursprünglichen Stoßpartner oder es zerfällt mit der Lebensdauer τ_d längs der gezeichneten Abstoßungspotentialkurve unter Gewinnung kinetischer Energie in zwei gegenüber Ionisation stabile neutrale Atome N^* ¹²⁾.

Für die Temperaturabhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten gilt nach *Bates und Dalgarno* [12]

$$\alpha(T) \sim T^{-3/2} \frac{\bar{g}(T)}{\tau_a + \bar{g}(T) \tau_d} \quad (32a)$$

mit

¹²⁾ Als Dissoziationsprodukte N^* kommen die metastabilen Zustände $N(^2P)$ und $N(^2D)$ in Frage, deren Lebensdauern 12 s und 26 h betragen [72]. Wegen ihrer langen Lebensdauer werden die N^* -Atome durch Zusammenstöße auf die Gastemperatur abgebremst, bevor sie emittieren können. Für den Fall des Stickstoffs ist es daher grundsätzlich nicht möglich, durch Untersuchung der Linienverbreiterung über den Nachweis der kinetischen Energie der emittierenden Dissoziationsprodukte die dissoziative Rekombination nachzuweisen, wie es *Biondi* und Mitarbeitern [73] bei Neon erfolgreich gelungen ist.

$$\bar{g}(T) = \frac{\sum_v g_v(T) \exp(-E_v/kT)}{\sum_v \exp(-E_v/kT)} \quad (32b)$$

und

$$g_v(T) = \int_0^\infty \left\{ |\psi_v(R)|^2 \frac{dR}{d\varepsilon} \exp(-\varepsilon/kT) \right\} d\varepsilon. \quad (32c)$$

Es bedeuten: T = Temperatur; τ_a = Lebensdauer des N_2 -Moleküles gegen Autoionisation; τ_d = Lebensdauer gegen Dissoziation; ε = Energie des vertikalen Elektronenüberganges; ψ_v = normierte Schwingungs-Wellenfunktion; R = Kernabstand; E_v = Schwingungsenergie im Zustand v bezogen auf $E_v = 0$.

Die zu erwartende Temperaturabhängigkeit $\alpha(T)$ wird — über die Größen τ_a , τ_d und $g_v(T)$ — durch die noch unbekannte Lage der Abstoßungspotentialkurve oder -kurven bestimmt und ist unterschiedlich, je nach dem ob der strahlungslose Übergang oder die Dissoziation der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist.

Die Abkühlung des Elektronengases auf die Gastemperatur erfolgt in molekularem Stickstoff in etwa 50 μ s nach Abschalten der Entladung, wie Messungen der Elektronen-Rausch-Temperatur [74] ergeben haben. Die früher gleichzeitig mit dem Auftreten von Nachlieferprozessen im abklingenden Plasma beobachtete Aufheizung des Elektronengases [20] entfällt mit dem Nachliefer-

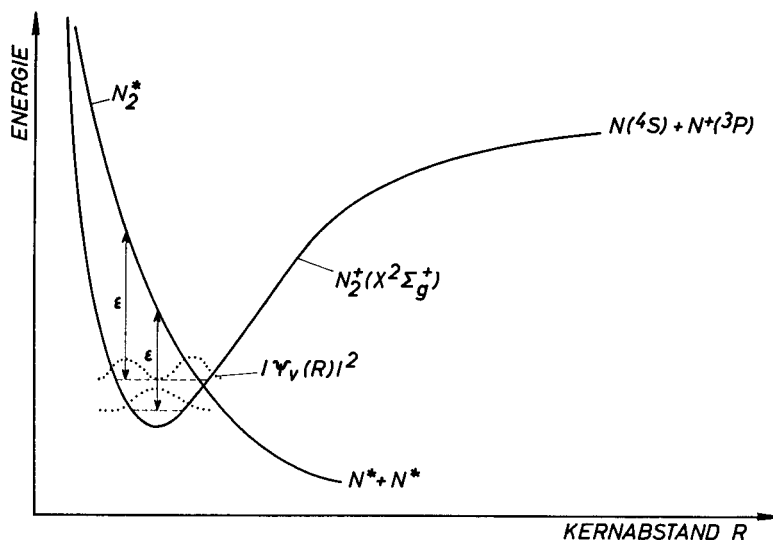


Abb. 15. Potentialkurven für die schematische Darstellung des Prozesses der dissoziativen Rekombination: Unter Beachtung des Franck-Condon-Prinzips geht ein N_2^+ -Ion durch Stoß mit einem Elektron in ein angeregtes Molekül N_2^+ über, das unter Gewinnung kinetischer Energie in zwei neutrale Atome N^* dissoziiert. Beim strahlungslosen Übergang wird die Energie ε übertragen.

R = Kernabstand; ψ_v = normierte Schwingungs-Wellenfunktion.

prozeß. Bei starker Anregung — d. h. ohne Nachlieferprozeß — dürfte daher $T_e = T_+ = T_g$ sein.

Die Wandtemperatur des Entladungsgefäßes betrug etwa 350 °K. Nimmt man als Gastemperatur in der Achse des Entladungsgefäßes den Wert 1450 °K an, die größte in dieser Arbeit der Messung zugängliche Rotationstemperatur¹³⁾ (siehe Abb. 8), so folgt, daß innerhalb des Gases ein großer Temperaturgradient vorhanden sein muß. Damit wird $\alpha(T)$ vom Ort innerhalb des Entladungsgefäßes abhängig, und es ist daher zunächst nicht zu erwarten, daß ein einheitlicher Wert für α gefunden werden kann — die Messungen haben jedoch gerade das Gegenteil ergeben (siehe Abschnitt 5.1).

Zur Erklärung dieser Diskrepanz müssen Überlegungen über den Schwingungszustand der rekombinierenden Ionen herangezogen werden: Bei einer Gas- und Elektronentemperatur von 1450 °K ist die mittlere Energie $\bar{\epsilon}$ der Elektronen kleiner als der Energieabstand der Schwingungsniveaus. Daher ist bei Abweichungen der Schwingungsanregung vom thermodynamischen Gleichgewicht zu höheren Schwingungsanregungen hin zu erwarten, daß sich die Schwingungsanregung über die Beziehung (32c) sehr viel stärker auf α auswirkt, als Änderungen der Temperatur. Insbesondere hängt in (32c) bei gegebenem T der Ausdruck $dR/d\epsilon$ wegen der Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips (siehe Abb. 15) sehr stark vom Schwingungsniveau v ab.

Es wird daher als wahrscheinlich betrachtet, daß der Rekombinationskoeffizient α bei starker Schwingungsanregung weniger durch die Temperatur, sondern vorwiegend durch die Schwingungsanregung der rekombinierenden Ionen bestimmt wird.

Die Schwingungsentaktivierung von N_2 -Molekülen verläuft im Grundzustand sehr langsam [75]. Da es nun, neben der von Schulz [76, 77] gefundenen Resonanzanregung von Schwingungen durch Elektronenstoß noch eine Reihe von weiteren Prozessen gibt, die zu einer Schwingungsanregung führen, sind die Stickstoffmoleküle bei den hier verwendeten Entladungsbedingungen sehr viel stärker zu Schwingungen angeregt, als dem thermischen Gleichgewicht entspricht. Tatsächlich gelang es Bass [78] und auch Tanaka et al. [70, 79], die starke Schwingungsanregung der Neutralgasmoleküle im Grundzustand in Stickstoffplasmen durch Absorptionsuntersuchungen im Vakuumultraviolettbereich nachzuweisen. Die Entladungsbedingungen und die erzeugten Plasmen waren denen in dieser Arbeit sehr ähnlich. Bass fand, daß die $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ -Moleküle bis zum Zustand $v = 20$ angeregt waren. Mehr als 10 % der Moleküle befanden sich in Schwingungszuständen $v \geq 8$.

Wegen der großen Umladungswahrscheinlichkeit [39] zwischen $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ und $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ dürfte die Schwingungsanregung der Neutralgasmoleküle sehr

¹³⁾ Es bedarf noch der experimentellen Prüfung, ob die Rotationstemperatur der 1. neg. Gr. als zuverlässiges Maß für die Gastemperatur betrachtet werden kann, da es ungewiß ist, ob die Zahl der Stöße im angeregten Zustand zur Einstellung des Gleichgewichtes der Rotationsfreiheitsgrade genügt. Die erforderliche Stoßzahl hängt sehr davon ab, inwieweit sich die Rotationsquantenzahl durch den Anregungsprozeß selbst erhöht. Eine starke Erhöhung der Rotationsanregung ist vor allem bei einer Anregung in Stößen mit schweren Teilchen etwa gemäß den Prozessen (10) und (28) nicht auszuschließen. Die Rotationstemperatur stellt daher in jedem Fall eine obere Grenze der Gastemperatur dar.

wirksam auf die N_2^+ -Ionen übertragen werden. Tatsächlich konnten *Brömer* und *Spieweck* [34] durch Untersuchungen in Emission einen ersten experimentellen Hinweis auf die Schwingungsanregung der N_2^+ -Ionen finden. Es besteht somit kein Zweifel, daß auch die Schwingungsanregung der N_2^+ -Ionen sich nicht im Gleichgewicht mit den Translationsfreiheitsgraden befindet und daß die rekombinierenden N_2^+ -Ionen sehr stark zu Schwingungen angeregt sind, d. h. der Rekombinationskoeffizient wird praktisch nicht durch die Temperatur, sondern durch die Schwingungsanregung bestimmt. Da die Schwingungsentaktivierung sehr langsam verläuft, wird auch die vom N_2 auf die N_2^+ -Ionen übertragene Schwingungsanregung innerhalb des Entladungsgefäßes ziemlich homogen sein und sich während des Abklingens nur wenig ändern.

Die Berücksichtigung der zu erwartenden räumlichen und zeitlichen Verteilung der Ionen auf die verschiedenen Schwingungszustände hebt wegen der Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht die Anwendbarkeit der Ausgangsformeln (32a)–(32c) auf und läßt — in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund — die Beobachtung eines einheitlichen Rekombinationskoeffizienten erwarten.

5.6. Vergleich mit bisher vorliegenden Untersuchungen

Zur Übersicht sind in Tabelle 3 eine Reihe von experimentell mit Hilfe von Mikrowellen ermittelten Werten für Rekombinationskoeffizienten in Stickstoff zusammengestellt. Zum Vergleich mit dem in dieser Arbeit gefundenen Rekombinationskoeffizienten sollen vor allem die Untersuchungen von *Biondi* und Mitarbeitern herangezogen werden, die sich durch massenspektroskopische Beobachtungen zur Ionenidentifizierung auszeichnen. Bezüglich einer Diskussion der übrigen Werte in Tabelle 3 sei auf die Arbeit von *Kasner* und *Biondi* [18] verwiesen.

Wie in den vorausgegangenen Abschnitten dargelegt wurde, gilt der in dieser Arbeit ermittelte Wert $\alpha = 8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit hoher Wahrscheinlichkeit für die Rekombination von N_2^+ -Ionen und Elektronen. Der Wert ist der 3,6. Teil des von *Kasner* und *Biondi* [18] bei einer Gastemperatur von 300 °K für die Rekombination von N_2^+ -Ionen ermittelten Wertes $(29 \pm 3) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. *Kasner* [90] findet diesen Wert im Temperaturbereich von 205 bis 455 °K, d. h. bei einer Änderung der Temperatur um mehr als den Faktor 2, als unabhängig¹⁴⁾ von der Gastemperatur. Das Ergebnis stützt die hier gemachte Beobachtung, daß ein einheitlicher Rekombinationskoeffizient gilt, obwohl die Gastemperatur innerhalb des Gefäßes um etwa den Faktor 4 (siehe Abschnitt 5.5) variiert.

Kasner und *Biondi* [18] nehmen an, daß bei ihren Untersuchungen die im abklingenden Plasma beobachteten N_2^+ -Ionen durch eine Penning-Reaktion mit metastabilen Neonatomen gebildet werden, da in der Entladung die Mehrzahl der unelastischen Stöße zwischen Elektronen und Neonatomen stattfindet

¹⁴⁾ Die von *Hackam* [89] gefundene Temperaturabhängigkeit $T^{-1,07}$ gilt wahrscheinlich für N_2^+ - oder N_4^+ -Ionen, da der von ihm ermittelte Rekombinationskoeffizient $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit dem von *Biondi* et al. für diese Ionenarten ermittelten übereinstimmt.

Tabelle 3: Aus dem nach Mikrowellen-Methoden gemessenen zeitlichen Abfall der Elektronendichte n_e abgeleitete Werte des Volumenrekombinationskoeffizienten in Stickstoff bei verschiedenen Drücken p^1)

Autor	Jahr	p_{N_2} in Torr	$\alpha (N_2^+)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$\alpha (N_3^+)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$\alpha (N_4^+)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$\alpha (N^+)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$T_g = T_+ = T_e$ in $^\circ\text{K}$	Ionen- nach- weis	Bemerkungen
Biondi u. Brown [80]	1949	3 ... 10	$1,4 \dots 1,9 \cdot 10^{-6}$				300	nein	
Bryan [81]	1950	6	$2 \cdot 10^{-6}$			$0,9 \cdot 10^{-6}$		nein	
Faire, Fundingsland u. Aden [82]	1953	(He) ?	10^{-6}					nein	
Bryan, Holt u. Oldenberg [83]	1957	6,4 16 29	$2,3 \cdot 10^{-6}$ $2,8 \cdot 10^{-6}$ $6,1 \cdot 10^{-6}$			$0,9 \cdot 10^{-6}$ $0,3 \cdot 10^{-6}$ $1,4 \cdot 10^{-6}$		nein	
Bialecke u. Dougal [84]	1958	0,2 ... 2,4 0,4 ... 1,4 0,4 ... 2,4	$2,5 \dots 7,5 \cdot 10^{-6}$ $0,72 \dots 1 \cdot 10^{-6}$				92 ... 300 92 300	nein	
Faire, Fundingsland, Aden u. Champion [85]	1958	(He, Ne, Ar) 0,01 ... 3	$1,2 \cdot 10^{-6}$				300	nein	
Faire u. Champion [86]	1959	(He) $10^{-3} \dots 4$	$4 \cdot 10^{-7}$				400	nein	
Kasner, Rogers u. Biondi [21]	1961	(He, Ne) $< 10^{-2}$ $> 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$\approx 2 \cdot 10^{-6}$			300 300	ja ja	$v \approx 0$ für N_2^+

Tabelle 3: Fortsetzung

Autor	Jahr	pN_2 in Torr	$\alpha(N_2^+)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$\alpha(N_3^+)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$\alpha(N_4^+)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$\alpha(N^+)$ in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$T_g = T_e = T_e$ in °K	Ionen- nach- weis	Bemerkungen
<i>Mentzoni</i> [87]	1963	0,5...6 2 2 2 6 6 6		$1,9 \cdot 10^{-7}$ $8 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-8}$ $7,8 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-7}$ $0,5 \cdot 10^{-8}$			300...735 300 615 735 300 615 735	nein	
<i>Biondi</i> [88]	1964	(Ne) $< 10^{-3}$ $\approx 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$		$\geq 1 \cdot 10^{-6}$		300 300	ja ja	$v \approx 0$ für N_2^+
<i>Brömer</i> u. <i>Döbler</i> [33]	1964	10,5	$2,7 \dots 0,3 \cdot 10^{-7}$					nein	α abhängig von An- regungsbedingung
<i>Kasner</i> u. <i>Biondi</i> [18]	1965	(Ne) $< 10^{-3}$ $\approx 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$		$\approx 2 \cdot 10^{-6}$		300 300	ja ja	$v \approx 0$ für N_2^+
<i>Hackam</i> [89]	1965	10...30 10...30		$2 \cdot 10^{-6}$			295...610 295	nein	$\alpha \sim T^{-1,07}$
<i>Kasner</i> [90]	1966	(Ne) $< 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$				205...455	ja	$v \approx 0$ für N_2^+
<i>Brömer</i> (diese Arbeit)	1967	8,5...10	$8 \cdot 10^{-8}$					nein	Hohe Schwingungs- anregung

1) Puffergase ohne Druckangabe in Klammern.

(die Dichte der Neonatome ist 4 bis 6 Größenordnungen größer als die der N_2 -Moleküle). Sie führen aus, daß die Anregungsenergie der Neonatome nur zur Bildung von N_2^+ -Ionen in den unteren drei oder vier Schwingungszuständen ausreicht und sich die rekombinierenden Ionen in einem niedrigen, möglicherweise im Schwingungszustand $v = 0$ befinden.

In einer früheren Arbeit äußerte *Biondi* [88] die Vermutung, daß bei einer Penning-Reaktion das Franck-Condon-Prinzip gelten müßte und daher wegen der in etwa übereinstimmenden Lage der Potentialkurven der beteiligten Zustände $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ und $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ die gebildeten Ionen sich hauptsächlich im Schwingungszustand $v = 0$ befinden müßten. Diese Vermutung konnte in der Zwischenzeit durch eine Reihe von experimentellen Untersuchungen am Beispiel der Penning-Ionisierung von schwingungsmäßig unangeregten $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ -Molekülen durch $He(2^3S)$ -Atome erhärtet werden. Sowohl Elektronenstoßuntersuchungen [91] als auch spektroskopische Beobachtungen [92, 93] zeigen, daß die Reaktion nicht mit Energieresonanz, jedoch unter Wahrung des Franck-Condon-Prinzips abläuft.

Damit ist sichergestellt, daß sich die rekombinierenden N_2^+ -Ionen bei den Untersuchungen von *Biondi* und Mitarbeitern vorwiegend im Schwingungszustand $v = 0$ befinden. Die Abweichung des hier gefundenen Wertes für den Rekombinationskoeffizienten gegenüber dem von *Biondi* et al. ermittelten Wert erklärt sich aus der starken Schwingungsanregung der Ionen bei den hier beschriebenen Experimenten.

In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von *Mentzoni* [87] hingewiesen, in der ebenfalls, verglichen mit den von *Biondi* et al. für N_2^+ -, N_3^+ - und N_4^+ -Ionen gefundenen Rekombinationskoeffizienten, sehr viel kleinere Werte abgeleitet worden sind. Die Untersuchungen wurden in reinem Stickstoff ohne Zusatz eines Edelgases durchgeführt. Zur Anregung des Gases verwendete *Mentzoni* zwar nur sehr kurz dauernde Entladungsimpulse (1,5 bis 2,5 μ s) geringer Energie (1/30 Joule), jedoch betrug die Wiederholungsfrequenz 60 Hz. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Entladungsimpulsen (≈ 17 ms) ist klein verglichen mit der Lebensdauer¹⁵⁾ metastabiler ($A^3\Sigma_u^+$)-Moleküle, die möglicherweise zur Ionennachlieferung beitragen und der Lebensdauer von Schwingungen gegenüber Stoßentaktivierung im Volumen. Bei einem Druck von 5 Torr beispielsweise beträgt die Lebensdauer für die Stoßentaktivierung von $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 1)$ in $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$, legt man die von *Benson* und *Berend* [75] angegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten zugrunde, ≈ 70 s bei einer Gastemperatur von 500 °K und ≈ 3 s bei einer Gastemperatur von 1000 °K.

Es wird daher für wahrscheinlich erachtet, daß auch bei den Untersuchungen von *Mentzoni* wegen der Anhäufung der bei den Einzelimpulsen erzeugten Schwingungsenergie die rekombinierenden Ionen stärker zu Schwingungen angeregt waren als der Temperatur entspricht. Die, verglichen mit den Werten von *Biondi* et al., zu kleinen Rekombinationskoeffizienten von *Mentzoni* könnten daher zum Teil, ebenso wie bei den hier beschriebenen Untersuchun-

¹⁵⁾ Die Lebensdauer der ($A^3\Sigma_u^+$)-Moleküle im Schwingungszustand $v = 0$ gegenüber Emission konnte kürzlich auf Grund eigener experimenteller Untersuchungen neu ermittelt werden und beträgt 10 s [94].

gen, mit der Schwingungsanregung der Ionen erklärt werden. Möglicherweise hat bei den Untersuchungen von *Mentzoni* aber auch eine Nachlieferung von Ionen stattgefunden.

6. Zusammenfassung

Ausgehend von eigenen spektroskopischen Untersuchungen des Abklingens der Emission von N_2^+ -Ionen an nachleuchtenden, besonders präparierten und extrem reinen Stickstoffplasmen [95], die sich nicht mit den damals bekannten experimentellen Bestimmungen des Rekombinationskoeffizienten vereinbaren ließen [96], wurden die spektroskopischen Beobachtungen erweitert und systematische Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Elektronendichte in abklingenden Stickstoffplasmen begonnen.

Hierzu wurde einmal eine Anordnung zur Bestimmung der spektralen Leuchtdichteverteilungen sowie der Rotationstemperaturen im leuchtenden Plasma gebaut. Zum anderen ist ein spezielles, von den für Untersuchungen an schwach ionisierten Plasmen allgemein üblichen Mikrowellenanordnungen abweichendes Mikrowelleninterferometer [20] mit einer offenen Übertragungsstrecke entwickelt worden, das es erlaubt, Messungen des zeitlichen Elektronendichteverlaufes an geeignet großen Entladungsgefäßen gleichzeitig mit spektroskopischen Beobachtungen durchzuführen.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen an abgeschlossenen Gefäßen konnte die Existenz eines noch unbekannten Ionennachlieferungsprozesses nachgewiesen werden [19, 20, 22], der kurz zuvor auch von *Broida* und *Tanaka* [97], allerdings an strömendem Stickstoff, gefunden war. Dabei wurde das Verhalten der Ionennachlieferung als Funktion des Druckes näher untersucht. Die Ergebnisse gaben wesentliche Hinweise für das Verständnis der obengenannten Diskrepanz zwischen spektroskopischen Beobachtungen und experimentell ermittelten Werten des Rekombinationskoeffizienten.

Aus der Literatur ist bisher keine Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten in reinem Stickstoff bekannt, bei der die Existenz einer Ionennachlieferung experimentell nachgewiesen und dann entsprechend auch berücksichtigt worden ist. Das ist in dieser Arbeit *erstmalig* geschehen. Hierzu wurde durch Wahl geeigneter Entladungsbedingungen der Einfluß der Ionennachlieferung kontrolliert so weit geschwächt, daß der Nachlieferungsprozeß die experimentelle Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten aus dem zeitlichen Abfall der Elektronendichte nicht mehr beeinflussen konnte.

Es wurde an drei, in ihren geometrischen Abmessungen sehr verschiedenen Entladungsgefäßen gemessen, um von systematischen Fehlern, insbesondere von möglichen Fehlern durch ambipolare Diffusion und Zufälligkeiten bei der Gasfüllung unabhängig zu sein. Während die Messungen an den Gefäßen 1 und 2 zu sehr gut übereinstimmenden Werten für den unkorrigierten Rekombinationskoeffizienten α^* führten, ergab sich am Gefäß 3 ein um etwa 50 % größerer Wert für α^* . Durch zusätzliche Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten in einer asymmetrischen Lage des Gefäßes 3 wurde ein zweiter um 20 % kleinerer Wert für α^* gewonnen. Die außerhalb der Meßunsicherheit liegende Differenz dieser beiden α^* -Werte am Gefäß 3 bestätigte die Ver-

mutung, daß die beobachtete Abweichung auf die räumliche Elektronendichteverteilung im Gefäß zurückzuführen ist. Über eine Reihe experimenteller, voneinander unabhängiger Elektronendichtebestimmungen konnten über die zugehörigen Profilkorrekturen die beiden α^* -Werte ineinander übergeführt werden. Weiter ergab sich, daß die notwendigen Profilkorrekturen bei dem Gefäß 3 größer sind, als die analogen Korrekturen an den Gefäßen 1 und 2. Nach Anbringung all dieser Korrekturen folgt in guter Übereinstimmung aus allen Messungen an den Gefäßen 1 bis 3 für den Rekombinationskoeffizienten ein korrigierter Wert

$$\alpha = 8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Eine eingehende Diskussion der für die beobachtete Volumenrekombination in Betracht zu ziehenden Elementarprozesse und gegebenenfalls in Frage kommenden Ionensorten (N^+ , N_2^+ , N_3^+ oder N_4^+) führt zu dem Schluß, daß der mit den Gefäßen 1 bis 3 ermittelte korrigierte α -Wert mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die Rekombination von N_2^+ mit Elektronen beschreibt.

Für den gleichen Rekombinationsprozeß haben *Biondi* und Mitarbeiter [18] aus ihren Untersuchungen den 3,6fachen Wert $\alpha = 29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Aus der im vorigen Absatz genannten Diskussion ergibt sich weiter, daß diese Differenz von der starken Schwingungsanregung der N_2^+ -Ionen bei den hier durchgeführten Experimenten herrührt; dagegen ist der *Biondische* Wert sicher an N_2^+ -Ionen, die sich nahezu ausschließlich im Schwingungsniveau $v = 0$ befanden, gemessen worden.

Der hier ermittelte Wert für α bedeutet damit eine zusätzliche Information. Vor allem bei der Berücksichtigung der Rekombinationsverhältnisse in Nordlichtern, in denen die optisch beobachteten N_2^+ -Ionen ebenfalls stärker zu Schwingungen angeregt sind [98] als der Gastemperatur entspricht, dürfte der in dieser Arbeit ermittelte neue Wert von Bedeutung sein.

Die spektroskopischen Untersuchungen, über die in dieser Arbeit berichtet wird, erbrachten u. a. aus der Kombination der gemessenen räumlichen Leuchtdichteverteilung der Bandenemission der N_2^+ -Ionen in Gefäß 3 mit einer von *Briglia* [39] stammenden Hypothese über den Anregungsprozeß ein fast paradox anmutendes Ergebnis: Unter speziellen Bedingungen repräsentiert die räumliche Leuchtdichteverteilung der N_2^+ -Ionen die räumliche Verteilung von N_3^+ -Ionen im Gefäß.

Anhang

Berücksichtigung des räumlichen Mittelwertes der Elektronendichte

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, wird ein Elektronendichteprofil durch die Beziehung (2) aus Abschnitt 2.1

$$U = c \bar{n}_e = c \frac{1}{V'} \int_{V'} n_e(\mathbf{r}) \, dV \quad (1)$$

berücksichtigt. Dabei sind in c alle von Zeit und Ort unabhängigen Apparate- und sonstigen Konstanten zusammengefaßt.

Durch Wahl eines hinreichend großen Entladungsgefäßes ist es möglich, das Volumen V' , über das die Elektronendichte gemittelt wird, klein gegenüber dem Gesamtvolumen des Entladungsgefäßes V zu halten. Durch Verschieben des Entladungsgefäßes zwischen den beiden Hornstrahlern ist dann die schrittweise Ausmessung eines Elektronendichteprofiles möglich. In einer früheren Arbeit [22] konnte gezeigt werden, daß auch das hier benutzte Mikrowelleninterferometer ein „räumliches Auflösungsvermögen“ besitzt und daher Einzelheiten des Elektronendichteprofiles wiederzugeben vermag. Dabei blieb es zunächst fraglich, über welches Volumen V' die Elektronendichte gemittelt wird.

v. Häfen [29] führte hierzu Untersuchungen mit einem künstlichen Plasma¹⁶⁾ durch. Das Plasma wurde durch Hohlräume in Styropor ersetzt. Durch entsprechende Formgebung der Hohlräume konnten beliebige Elektronendichteprofile simuliert werden.

Es zeigt sich, daß $V' = V$ gesetzt, also über das gesamte Entladungsgefäß integriert werden kann, wenn man das „räumliche Auflösungsvermögen“ durch Einführung einer Bewertungsfunktion $g(r)$ berücksichtigt. Die Beziehung (1), die zur Definition von \bar{n}_e diente, wird durch die Beziehung

$$U = c \bar{n}_e = c \frac{1}{V} \int_V g(r) n_e(\mathbf{r}) dV \quad (2)$$

ersetzt. Bei übereinstimmender Lage von Gefäß- und Übertragungsachse hat *v. Häfen* [29] für das Gefäß 3 experimentell die Bewertungsfunktion

$$g(r) \sim \cos [\pi/2 (r/R)^2] \quad (3)$$

ermittelt: Plasmazonen in der Nähe der Mittelachse der Übertragungsstrecke werden stärker bewertet als entferntere Zonen¹⁷⁾.

Die Berechnung der Korrekturfaktoren für die Ermittlung des Rekombinationskoeffizienten α aus dem aus den Messungen gewonnenen Wert α^* soll in Analogie zu der von *Kasner* und *Biondi* [18] gewählten Formulierung behandelt werden.

Die Überlegungen schließen an die partielle Differentialgleichung (4) aus Abschnitt 3 an und sollen auf Bedingungen beschränkt werden, unter denen keine Ionennachlieferung stattfindet. Die Differentialgleichung (4) aus Abschnitt 3 vereinfacht sich dann zu

$$\frac{\partial n_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_a \Delta n_e(\mathbf{r}, t) - \alpha n_e^2(\mathbf{r}, t). \quad (4)$$

Da die Messungen in jedem Fall Mittelungen über das Volumen ergeben, erscheint es mathematisch zweckmäßig, die partielle Differentialgleichung (4)

¹⁶⁾ Über Einzelheiten der Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

¹⁷⁾ Unterschiedlichen, von der symmetrischen Lage abweichenden Aufstellungen eines Entladungsgefäßes sind jeweils auch unterschiedliche Bewertungsfunktionen zuzuordnen,

über das Volumen zu integrieren, um damit gleichzeitig zu einem später notwendigen Ansatz für die Mittelwertbildung zu kommen. Man erhält

$$\int_V \frac{\partial n_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} dV = \int_V D_a \Delta n_e(\mathbf{r}, t) dV - \int_V \alpha n_e^2(\mathbf{r}, t) dV. \quad (5)$$

Für den Fall eines vorwiegend durch Volumenrekombination bestimmten Abfalles der Elektronendichte wurde in Abschnitt 3, unter Vernachlässigung von Randzonen, bei Wahl eines hinreichend hohen Gasdruckes p ($D_a \sim 1/p$) der Diffusionskoeffizient D_a als so klein angenommen, daß der Summand $D_a \Delta n_e(\mathbf{r}, t)$ in (4) vernachlässigt werden konnte. Es genügt jedoch, durch Druckerhöhung D_a so weit zu verkleinern, daß in der Integralgleichung (5) das erste Volumenintegral gegenüber dem zweiten vernachlässigt werden kann; damit vereinfacht sich die Beziehung (5) zu

$$\int_V \frac{\partial n_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} dV = - \int_V \alpha n_e^2(\mathbf{r}, t) dV. \quad (6)$$

Unter der Voraussetzung, daß sich die Elektronendichteverteilung innerhalb des Entladungsgefäßes während des Abklingens nicht ändert, kann man die Elektronendichte $n_e(\mathbf{r}, t)$ in ein Produkt, in dem ein Faktor nur von \mathbf{r} und der andere nur von t abhängt, aufspalten:

$$n_e(\mathbf{r}, t) = N(\mathbf{r}) p(t). \quad (7)$$

Damit wird aus der Beziehung (6), wenn man gleich die räumliche Mittelwertbildung über das Gesamtvolumen durchführt und die sich ergebenden räumlichen Mittelwerte durch Spitzklammern kenntlich macht,

$$\frac{dp(t)}{dt} = - \alpha p^2(t) \frac{\langle N^2(\mathbf{r}) \rangle}{\langle N(\mathbf{r}) \rangle} \quad (8)$$

mit der Lösung

$$p^{-1}(t) - p^{-1}(t=0) = \frac{\langle N^2(\mathbf{r}) \rangle}{\langle N(\mathbf{r}) \rangle} \alpha t. \quad (9)$$

Durch Kombination von (2) und (7) zu

$$U(t) = c \bar{n}_e(t) = c p(t) \frac{1}{V} \int_V g(\mathbf{r}) N(\mathbf{r}) dV \quad (10)$$

und Einsetzen in (9) erhält man

$$\begin{aligned} \bar{n}_e^{-1}(t) - \bar{n}_e^{-1}(t=0) &= c [U^{-1}(t) - U^{-1}(t=0)] \\ &= \frac{\langle N^2(\mathbf{r}) \rangle}{\langle N(\mathbf{r}) \rangle \frac{1}{V} \int_V g(\mathbf{r}) N(\mathbf{r}) dV} \alpha t. \\ &= \alpha^* t. \end{aligned} \quad (11)$$

Es folgt

$$\alpha = \alpha^* \frac{\langle N(\mathbf{r}) \rangle}{\langle N^2(\mathbf{r}) \rangle} \frac{1}{V} \int_V g(\mathbf{r}) N(\mathbf{r}) dV. \quad (12)$$

Unter Benutzung der von *v. Häfen* [29] ermittelten Bewertungsfunktion (3) ergibt die Beziehung (12) für eine *homogene Verteilung* ($N(\mathbf{r}) = \text{const}$)

$$\alpha = \alpha^* \quad (13a)$$

und für eine *Diffusionsverteilung* ($N(\mathbf{r})$ gemäß Gl. (11) in Abschnitt 5.2)

$$\alpha = 0,73 \alpha^* \quad (13b)$$

Wird also bei Vorliegen einer Diffusionsverteilung ausgewertet, als sei eine homogene Verteilung vorhanden, so beträgt der Fehler 27 %.

Bei dem von *Biondi et al.* [18] benutzten Hohlraumresonatorverfahren ergibt sich auf Grund der Feldstärkeverteilung innerhalb des Hohlraumresonators bei einer analogen Auswertung eine Abweichung des beobachteten α^* vom Rekombinationskoeffizienten α von nur 5 %.

Dieser Vorteil gegenüber dem hier verwendeten Verfahren mit einer offenen Übertragungsstrecke ist allerdings ein Nachteil, wenn es erforderlich wird, die räumliche Verteilung der Elektronendichte näher zu untersuchen (siehe hierzu Abschnitt 5.2).

Nimmt man an — zur Verdeutlichung des ungünstigsten Falles —, daß das Mikrowelleninterferometer überhaupt kein „räumliches Auflösungsvermögen“ hätte, d. h. daß die Bewertungsfunktion $g(r)$ konstant, also $= 1$ zu setzen wäre, so erhielte man aus der Beziehung (12) für eine homogene Verteilung ebenfalls

$$\alpha = \alpha^* \quad (14a)$$

und für eine Diffusionsverteilung [29] als ungünstigstes Ergebnis

$$\alpha = 0,56 \alpha^*. \quad (14b)$$

Literatur

- [1] *Nicolet, M.*, und *W. Swider, Jr.*, *Planet. Space Sci.* **11**, 1459 (1963).
- [2] *Shimazaki, T.*, *J. Atm. Terr. Phys.* **27**, 593 (1965).
- [3] *Donahue, T. M.*, *Planet. Space Sci.* **14**, 33 (1966).
- [4] *Yonezawa, T.*, *Space Sci. Rev.* **5**, 3 (1966).
- [5] *Swider, Jr., W.*, *Planet. Space Sci.* **13**, 529 (1965).
- [6] *Flügge, S.*: *Handbuch der Physik XLIX/1*, Springer-Verlag, Berlin (1966).
- [7] *Zipf, Jr., E. C.*, und *Wm. G. Fastie*, *J. Geophys. Res.* **69**, 2357 (1964).
- [8] *Dalgarno, A.*, und *M. B. McElroy*, *Planet. Space Sci.* **13**, 947 (1965).
- [9] *Nagata, T.*, *T. Tohmatsu* und *T. Ogawa*, *Planet. Space Sci.* **13**, 1273 (1965).
- [10] *Wallace, L.*, und *M. B. McElroy*, *Planet. Space Sci.* **14**, 677 (1966).
- [11] *Bates, D. R.*, *Phys. Rev.* **77**, 718; **78**, 492 (1950).
- [12] *Bates, D. R.*, und *A. Dalgarno* in: *Atomic and Molecular Processes*, S. 262, hrsg. von *D. R. Bates*, Academic Press, New York (1962).

- [13] *Gilmore, F. R.*, Memorandum RM-4034-PR der Rand Corporation, Santa Monica, California (1964).
Gilmore, F. R., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **5**, 369 (1965).
- [14] *Golant, V. E.*, Sov. Phys. Techn. Phys. **5**, 1197 (1961).
- [15] *Heald, M. A.*, und *C. B. Wharton*: Plasma Diagnostics with Microwaves, J. Wiley u. Sons Inc., New York (1965).
- [16] *Biondi, M. A.*, Rev. Sci. Instr. **22**, 500 (1951).
- [17] *Goldstein, L.*: Advances in Electronics and Electron Physics, Bd. 7, Academic Press, New York (1955).
- [18] *Kasner, W. H.*, und *M. A. Biondi*, Phys. Rev. **137**, A 317 (1965).
- [19] *Döbler, F.*, Z. Naturf. **18a**, 431 (1963).
- [20] *Brömer, H. H.*, und *F. Döbler*, Z. Phys. **185**, 278 (1965).
- [21] *Kasner, W. H.*, *W. A. Rogers* und *M. A. Biondi*, Phys. Rev. Letters **7**, 321 (1961).
- [22] *Brömer, H. H.*, und *F. Döbler*, Z. Naturf. **20a**, 599 (1965).
- [23] *Brömer, H. H.*, und *J. Hesse*, Z. Instr. **74**, 101 (1966).
- [24] *Brömer, H. H.*, und *J. Hesse*, Z. Instr. **74**, 126 (1966).
- [25] *Hennecke, J.*, Diplomarbeit, T. H. Braunschweig (1965).
- [26] *Brömer, H. H.*, Z. Phys. **157**, 601 (1960).
- [27] *Biondi, M. A.*: Advances in Electronics and Electron Physics, Bd. 18, Academic Press, New York (1963).
- [28] *Clementi, E.*, und *A. D. McLean*, Phys. Rev. **133**, A 419 (1964).
- [29] *v. Häfen, G.*, Diplomarbeit, T. H. Braunschweig (1967).
- [30] *Gray, E. P.*, und *D. E. Kerr*, Ann. Phys. **17**, 276 (1962).
- [31] *Sayer, B.*, und *J. Berlande*, Phys. Letters **21**, 636 (1966).
- [32] *Döbler, F.*, Dissertation, T. H. Braunschweig (1964).
- [33] *Brömer, H. H.*, und *F. Döbler*, Phys. Verhandl. **4**, 235 (1964).
- [34] *Brömer, H. H.*, und *F. Spieweck*, Z. Phys. **184**, 481 (1965).
- [35] *Kenty, C.*, Proc. of the 5th Intern. Conf. on Ionization Phenomena in Gases **1**, 356, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam (1962) u. Phys. Rev. **126**, 1235 (1962).
- [36] *Luhr, O.*, Phys. Rev. **44**, 459 (1933).
- [37] *Dreeskamp, H.*, Z. Naturf. **12a**, 876 (1957).
- [38] *Saporoschenko, M.*, Phys. Rev. **111**, 1550 (1958).
- [39] *Briglia, D. D.*, Dissertation, Dept. of Physics, Univ. of California, Los Angeles (1964) unveröffentlicht.
- [40] *Ferguson, E. E.*, *F. C. Fehsenfeld*, *P. D. Goldan*, *A. L. Schmeltekopf* und *H. I. Schiff*, Planet. Space Sci. **13**, 823 (1965).
- [41] *Young, R. A.*, *R. L. Sharpless* und *R. Stringham*, J. Chem. Phys. **40**, 117 (1964).
- [42] *Kieffer, L. J.*, und *G. H. Dunn*, Rev. Mod. Phys. **38**, 1 (1966).
- [43] *Englander-Golden, P.*, und *D. Rapp*, Report Nr. 6-74-64-12, Lockheed Missiles and Space Comp., Palo Alto, California (1964).
- [44] *Rapp, D.*, und *P. Englander-Golden*, J. Chem. Phys. **43**, 1464 (1965).
- [45] *Peterson, J. R.* in: Atomic Collision Processes, S. 465, hrsg. von M. R. C. McDowell, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam (1964).
- [46] *Fite, W. L.*, *J. A. Rutherford*, *W. R. Snow* und *V. A. J. Van Lint*, Disc. Faraday Soc. **33**, 264 (1962).
- [47] *Keller, G. E.*, *D. W. Martin* und *E. W. McDaniel*, Phys. Rev. **140**, A 1535 (1965).
- [48] *Zwirner, W.*, Diplomarbeit, T. H. Braunschweig (1967).
- [49] *Saporoschenko, M.*, Phys. Rev. **139**, A 352 (1965).
- [50] siehe [12], S. 252 u. S. 260.
- [51] *Varney, R. N.*, Phys. Rev. **89**, 708 (1953).
- [52] *Munson, M. S. B.*, *F. H. Field* und *J. L. Franklin*, J. Chem. Phys. **37**, 1790 (1962).
- [53] *Knewstubb, P. F.*, und *A. W. Tickner*, J. Chem. Phys. **37**, 2941 (1962).
- [54] *Curran, R. K.*, J. Chem. Phys. **38**, 2974 (1963).

- [55] *Varney, R. N.*, J. Chem. Phys. **31**, 1314 (1959).
- [56] *Asundi, R. K.*, und *G. J. Schulz*, Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 506 (1966).
- [57] *Shahin, M. M.*, J. Chem. Phys. **43**, 1798 (1965).
- [58] *McAfee, K. B.*, und *D. Edelson*, Proc. of the 6th Intern. Conf. on Ionization Phenomena in Gases **1, 2, 99**, Société d'Édition et de Recherche Publicitaire Imprimeurs, Paris (1963).
- [59] *Franklin, J. L.*, *V. H. Dibeler*, *R. M. Reese* und *M. Krauss*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 298 (1958).
- [60] *Cress, M. C.*, *P. M. Becker* und *F. W. Lampe*, J. Chem. Phys. **44**, 2212 (1966).
- [61] *Cermák, V.*, und *Z. Herman*, J. Chem. Phys. **57**, 717 (1960).
- [62] *Cermák, V.*, und *Z. Herman*, Coll. Czech. Chem. Commun. **27**, 1493 (1962).
- [63] *Dahlquist, J. A.*, J. Chem. Phys. **39**, 1203 (1963).
- [64] *Cario, G.*, und *U. Stille*, Z. Phys. **133**, 209 (1952).
- [65] *Beale, Jr., G. E.*, und *H. P. Broida*, J. Chem. Phys. **31**, 1030 (1959).
- [66] *Tanaka, Y.*, und *A. S. Jursa*, J. Opt. Soc. Am. **51**, 1293 (1961).
- [67] *Young, R. A.*, J. Chem. Phys. **36**, 2854 (1961).
- [68] *Innes, F. R.*, und *O. Oldenberg*, J. Chem. Phys. **37**, 2427 (1962).
- [69] *Prag, A. B.*, und *K. C. Clark*, J. Chem. Phys. **39**, 799 (1963).
- [70] *Tanaka, Y.*, *F. R. Innes*, *A. S. Jursa* und *M. Nakamura*, J. Chem. Phys. **42**, 1183 (1965).
- [71] *Kaul, W.*, *P. Seyfried* und *R. Taubert*, Z. Naturf. **18a**, 432 (1963).
- [72] *Chamberlain, J. W.*: Physics of Aurora and Airglow, S. 579, Academic Press, New York (1961).
- [73] *Connor, T. R.*, und *M. A. Biondi*, Phys. Rev. **140**, A 778 (1965).
- [74] *Mentzoni, M. H.*, und *R. V. Row*, Phys. Rev. **130**, 2312 (1963).
- [75] *Benson, S. W.*, und *G. C. Berend*, J. Chem. Phys. **44**, 470 (1966).
- [76] *Schulz, G. J.*, Phys. Rev. **125**, 229 (1962).
- [77] *Legler, W.*, Phys. Blätter **22**, 13 (1966).
- [78] *Bass, A. M.*, J. Chem. Phys. **40**, 695 (1964).
- [79] *Ogawa, M.*, *Y. Tanaka* und *A. S. Jursa*, J. Chem. Phys. **41**, 3351 (1964).
- [80] *Biondi, M. A.*, und *S. C. Brown*, Phys. Rev. **76**, 1697 (1949).
- [81] *Bryan, R. B.*, Third Conf. on Gaseous Electronics, paper A 2, New York (1950).
- [82] *Faire, A. C.*, *O. T. Fundingsland* und *A. Aden*, Sixth Conf. on Electronics, paper C 3, Washington D. C. (1953) u. Phys. Rev. **93**, 650 (1954).
- [83] *Bryan, R. B.*, *R. B. Holt* und *O. Oldenberg*, Phys. Rev. **106**, 83 (1957).
- [84] *Bialecke, E. P.*, und *A. H. Dougal*, J. Geophys. Res. **63**, 539 (1958).
- [85] *Faire, A. C.*, *O. T. Fundingsland*, *A. L. Aden* und *K. S. W. Champion*, J. Appl. Phys. **29**, 928 (1958).
- [86] *Faire, A. C.*, und *K. S. W. Champion*, Phys. Rev. **113**, 1 (1959).
- [87] *Mentzoni, M. H.*, J. Geophys. Res. **68**, 4181 (1963).
- [88] *Biondi, M. A.*, Ann. Géophys. **20**, 34 (1964).
- [89] *Hackam, R.*, Planet. Space Sci. **13**, 667 (1965).
- [90] *Kasner, W. H.*, Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 493 (1966).
- [91] *Cermák, V.*, J. Chem. Phys. **44**, 3781 (1966).
- [92] *Robertson, W. W.*, J. Chem. Phys. **44**, 2456 (1966).
- [93] *Goldan, P. D.*, *A. L. Schmeltekopf*, *F. C. Fehsenfeld*, *H. I. Schiff* und *E. E. Ferguson*, J. Chem. Phys. **44**, 4095 (1966).
- [94] *Brömer, H. H.*, und *F. Spieweck*, Planet. Space Sci. **15**, 689 (1967).
- [95] *Brömer, H. H.*, Dissertation, T. H. Braunschweig (1958) und Z. Phys. **158**, 133 (1960).
- [96] *Brömer, H. H.*, und *U. Stille*, Optik **15**, 382 (1958).
- [97] *Broida, H. P.*, und *J. Tanaka*, J. Chem. Phys. **36**, 236 (1962).
- [98] *Bates, D. R.* in: Physics of the Upper Atmosphere, S. 338, hrsg. von *J. A. Ratcliffe*, Academic Press, New York (1960).

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. *G. Cario* und Herrn Prof. Dr. *U. Stille*, möchte ich für ihr großes Interesse und ihre stetige Förderung der Arbeiten, sowie ihre hilfreiche Unterstützung herzlich danken.

Mein Dank gilt ebenso meinen Mitarbeitern, Herrn Dr. *F. Döbler*, den Herren Dipl.-Physikern *K. Fette*, *F. Spieweck*, *J. Hesse* und den Herren cand. phys. *G. v. Häfen* und *W. Zwirner*, für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Messungen sowie zahlreiche Diskussionen.

Danken möchte ich den Meistern in den Institutswerkstätten, den Herren *H. Heinemann*, *K. H. Nuthmann*, *H. Sandbrink* und *F. Stieghahn*, für die präzise Arbeit bei der Anfertigung der Apparaturen, sowie den Meistern in der Glasbläserei der Technischen Hochschule Braunschweig, den Herren *K. Wagner* und *W. Küstermann*, für die unermüdliche Hilfe bei dem vakuumtechnischen Teil der Arbeiten.

Frl. *H. Ackermann* sei für ihre vielseitige Unterstützung und Frl. *Chr. Laupheimer* für die Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen gedankt.

Besonderer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, die durch Bereitstellung der Apparaturen die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.